

PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 24 August 2000 (24.08.00)	
International application No. PCT/DE00/00067	Applicant's or agent's file reference FLO/Gasqualität PCT
International filing date (day/month/year) 04 January 2000 (04.01.00)	Priority date (day/month/year) 05 January 1999 (05.01.99)
Applicant STIRNBERG, Dieter et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
20 July 2000 (20.07.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Kiwa Mpay
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

BEST AVAILABLE COPY

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 18 APR 2001

WIPO PCT

157


Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts FLO/Gasqualität PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/00067	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/01/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 05/01/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK G01N21/35		
Anmelder FLOWCOMP SYSTEMTECHNIK GMBH et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 18 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 20/07/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 12.04.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Mason, W Tel. Nr. +49 89 2399 2623



I. Grundlag des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

2-6,9-12,18-25,27, ursprüngliche Fassung
30,31,33,34

1,7,7a-7b,8,13-17, eingegangen am 09/02/2001 mit Schreiben vom 09/02/2001
26,28,29,32

Patentansprüche, Nr.:

1-11 ursprüngliche Fassung

12-22 eingegangen am 09/02/2001 mit Schreiben vom 09/02/2001

Zeichnungen, Blätter:

1/11-11/11 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/00067

Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- | | | |
|---|---------|-------|
| <input checked="" type="checkbox"/> Beschreibung, | Seiten: | 18-20 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Ansprüche, | Nr.: | 23-43 |
| <input type="checkbox"/> Zeichnungen, | Blatt: | |

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-22
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-22
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-22
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

ZU PUNKT V

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Gasqualität eines Probengases, bei dem aus dem Infrarotspektrum die Stoffmengenanteile bestimmt werden und diese mit Vorgabewerten für Kompressibilitätszahl K und Realgasfaktor Z_n zur Berechnung der gesuchten Kompressibilitätszahl verwendet werden. Unter Berücksichtigung der Stoffmengenanteile, K und Z_n wird K iterativ bestimmt bis zur Konvergenz, und danach werden der Normbrennwert $H_{v,n}$ und die Normdichte ρ_n des Gases berechnet.

Auf die folgenden Dokumente wird Bezug genommen:

D1=XP004123932; D2=US4958076; D3=US5822058

1. UNABHÄNGIGE ANSPRÜCHE 1, 8; NEUHEIT UND ERFINDERISCHE TÄTIGKEIT

In Bezug auf Ansprüche 1, 8 stellt D1 (S. 79, Sp. 2 - S. 81, Sp. 1) den nächstliegenden Stand der Technik dar. D1 offenbart ein Verfahren zur Bestimmung der Gasvolumenkonvertierung, bei dem die Kompressibilitätszahl (Z) gemäß dem Standard Verfahren SGERG-88 iterativ bestimmt wird und danach die Parameter ξ und χ berechnet werden. Diese Parameter sind mathematisch direkt mit den Eingangsgrößen Druck, Temperatur und Stoffmengenanteile verbunden. D1 offenbart daher im wesentlichen alle Merkmale der Ansprüche 1, 8 außer:

a) einer iterativen Neuberechnung der Eingangsgrößen unter Verwendung des ermittelten Wertes für die Kompressibilitätszahl K bis diese konvergiert.

Weder D1 noch ein anderes Dokument des Standes der Technik gibt einen Hinweis darauf, solch eine iterative Neuberechnung durchzuführen.

Die unabhängigen Ansprüche 1, 8 (und die davon abhängigen Ansprüche 2-7, 9-11) erfüllen daher die Erfordernisse der Neuheit und der erfinderischen Tätigkeit

(Art. 33.2, 3 PCT).

2. UNABHÄNGIGER ANSPRUCH 12; NEUHEIT UND ERFINDERISCHE TÄTIGKEIT

Im Bezug auf den Anspruch 12 stellt D2 (Fig. 1) den nächstliegenden Stand der Technik dar.

D2 offenbart alle Merkmale des Anspruchs 12 außer:

b) einer Blende mit einer spiralförmigen Öffnung.

Gemäß D2 wird ein Durchlaß von bestimmten Spektralbereichen dadurch erreicht, daß ein rotierendes Rad verwendet wird, das eine Mehrzahl von Interferenzfiltern aufweist. Weder D2 noch ein anderes der zitierten Dokumente gibt einen Hinweis auf den Ersatz eines Filterrades durch eine Blende mit einer spiralförmigen Öffnung.

Der Anspruch 12 und die davon abhängigen Ansprüche 13-22 erfüllen daher die Erfordernisse der Neuheit und der erfinderischen Tätigkeit.

3. ÄNDERUNGEN (Rule 70.2(c) PCT)

Das o.g. Merkmal b) geht aus dem ursprünglich eingereichten abhängigen Anspruch 27 hervor, durch einen Rückbezug auf den unabhängigen Anspruch 24 über den abhängigen Anspruch 25. Der Hinweis dieses Anspruchs darauf, daß die Blende rotierend (zumindest rotierbar) ist, fehlt dem vorliegenden Anspruch 12. Der entsprechender Stelle der Beschreibung (S. 29; Bezugszeichen 29) im Zusammenhang mit Figur 6 ist diese Rotation auch zu entnehmen.

Gasqualitätsbestimmung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur photometrischen Bestimmung der Gasqualität, insbesondere von Brenngasen, gemäß Oberbegriff der Ansprüche 1 und 8 sowie
5 eine Vorrichtung zur photometrischen Bestimmung der Gasqualität, insbesondere von Brenngasen, gemäß Oberbegriff des Anspruches 12.

Zur Erfassung der Gasbeschaffenheit zum Beispiel in Verteilungsnetzen für Erdgas oder dgl. werden schon seit langem Einrichtungen zur Erfassung der Beschaffenheit des jeweils durchgeleiteten Gases, sog. Gasbeschaffenheitsmeßgeräte benutzt.
10 Erdgas unterliegt als Naturprodukt je nach Herkunft und durch Mischung entsprechenden Schwankungen bezüglich seiner Zusammensetzung, wobei die Zusammensetzung z.B. von Erdgas aus den verschiedenen Kohlenwasserstoffen aber wesentlich den Brennwert und daraus abgeleitete Größen bestimmt. Daher ist es für die Abrechnung der durch ein Gasversorgungsnetz durchgeleiteten Gasmenge und da-
15 mit der entsprechenden Energiemenge von großer Wichtigkeit, die jeweilige Gasbeschaffenheit an der Einspeisestelle in das Erdgasnetz und der Abnahmestelle des Kunden genau zu erfassen und damit eine tatsächlich transportierte bzw. gelieferte Energiemenge zu bestimmen und abzurechnen. Somit kann dem Abnehmer des Gases auch bei sich unterscheidender Gasbeschaffenheit und einem entsprechend
20 schwankendem Energiegehalt immer ein dem tatsächlich gelieferten Energiegehalt entsprechender Preis in Rechnung gestellt werden. Umgekehrt bietet die Erfassung der Gasbeschaffenheit dem Abnehmer die Gewähr, nachprüfbar eine von ihm verlangte Qualität und damit geforderten Energiegehalt geliefert zu erhalten.

Die Erfassung der Gasbeschaffenheit erhält zusätzliche Bedeutung, daß mit Fall des
25 Durchleitungsmonopols der Erdgasversorger durch ein und dasselbe Versorgungsnetz Gase ganz unterschiedlicher Herkunft und damit auch unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeleitet werden. Nur eine möglichst einfache und kostengünstige Erfassung der Gasbeschaffenheit durch entsprechend bereitgestellte kosten-

- 7 -

ungenauen Ergebnissen führen und darüber hinaus einen hohen Rechenaufwand benötigen.

Ein weiteres infrarotspektroskopisches Verfahren nach der DE 198 38 301 A1 arbeitet als direkte Spektralauswertung (DSA) mit einer Spektralfunktion, mit der das
5 Gasspektrum gefaltet wird. Das Verfahren erlaubt die Bestimmung des volumetrischen Brennwertes $H_{v,b}$ unter Betriebsbedingungen direkt aus dem Spektrum. Hierzu wird ausgenutzt, daß bei der Gasverbrennung die jeweils erzeugte Reaktionswärme auf der Verbrennung von C-H-Bindungen beruht und dabei eine erzeugte Wärmemenge von der vorliegenden Bindungsenergie abhängt. Dies wird dazu ausgenutzt,
10 daß die Schwingungen der C-H-Bindungen, die eine zueinander gleiche, bestimmte Bindungsenergie aufweisen und bei einer Verbrennung die gleiche Wärmemenge erzeugen, bei einer zugeordneten Wellenlänge in Wechselwirkung mit einer elektromagnetischen Strahlung treten. Hierdurch ist durch wellenlängen-aufgelöstes Messen und einer wellenlängen-abhängigen Gewichtung der Wechselwirkungsgrade
15 dieser Schwingungen die Berechnung des Brennwertes $H_{v,b}$ des Gases möglich, ohne daß eine Identifizierung einzelner Gaskomponenten erforderlich ist. Es wird dort darüber hinaus eine Vorrichtung zur Durchführung eines derartigen Verfahrens vorgeschlagen, die auf die spezifischen Erfordernisse des Meßverfahrens abgestimmt ist und eine gewichtete Aufsummierung der Wechselwirkungsgrade ermöglicht. Mit
20 diesem Verfahren kann zwar der Brennwert $H_{v,b}$ eines Gasgemisches unter Betriebsbedingungen ermittelt werden, die anderen zur Gasqualitätsmessung benötigten Größen lassen sich jedoch meßtechnisch hiermit nicht erfassen.

- 7a -

In einer Veröffentlichung von G. Buonanno et al. „The influence of reference condition correction on natural gas flow measurement“ in der britischen Zeitschrift „Measurement Bd. 23, Nr. 2 vom 1. März 1998 (herausgegeben vom Institute of Measurement and control, London) ist auf den Seiten 79 – 81 ein Verfahren zur Bestimmung
s der Gasvolumenkonvertierung angegeben, bei dem die Kompressibilitätszahl Z_g -
maß dem Standard SGERG-88 iterativ bestimmt wird und danach die Parameter ξ
und χ berechnet werden. Diese Parameter sind mathematisch direkt mit den Eingangsgrößen Druck p , Temperatur T und den Stoffmengenanteilen verbunden.

Weiterhin sind aus der US 495 80 76 und der US 582 20 58 photometrische Vorrichtungen mit Filtereinrichtungen bekannt.
10

- 76 -

Nach dem heutigen Stand der Technik gibt es kein, zumal kein einheitliches Verfahren, das unter Betriebsbedingungen die maßgeblichen Größen volumetrischer Norm-
25 Brennwert $H_{v,n}$, Norm-Dichte ρ_n und Kompressibilitäts-Zahl K ermittelt.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Verfahren und Vorrichtungen für die Bestimmung der Gasqualität vorzuschlagen, bei dem die maßgeblichen Größen volumetrischer Norm-Brennwert $H_{v,n}$, Normdichte ρ_n und Kompressibilitätszahl K anhand einer spektroskopischen Erfassung der Gasbeschaffenheit sowie entsprechen-
30 den Auswertungen bestimmt werden können.

- 8 -

Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe ergibt sich bezüglich der Verfahren aus den kennzeichnenden Merkmalen der Ansprüche 1 bzw. 8 in Zusammenwirken mit den Merkmalen des zugehörigen Oberbegriffes. Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe ergibt sich bezüglich der Vorrichtung aus den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruches 12 in Zusammenwirken mit den Merkmalen des Oberbegriffes. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den jeweiligen Unteransprüchen.

Die Erfindung betrifft ein erstes Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Bestimmung der Gasqualität eines Probengases, insbesondere eines Brenngases, ausgehend von einem unter Betriebsbedingungen mittels infrarotspektroskopischer Meßverfahren bestimmten Spektrums des Probengases vorgenommen wird. Hierbei wird in erfindungsgemäßer Weise die Gasqualität des Probengases dadurch bestimmt, daß in einem ersten Verfahrensschritt aus dem aufgenommenen Spektrum die Stoffmengenanteile x_i der einzelnen Komponenten des Probengases im Betriebszustand bestimmt werden, daraufhin Vorgabewerte für Kompressibilitätszahl K und Realgasfaktor Z_n zur Berechnung der gesuchten Kompressibilitätszahl K vorgegeben werden und dann aus gemessenen Betriebsgrößen des Probengases sowie den Stoffmengenanteilen x_i und stoffspezifischen Größen, wie etwa den Brennwerten pro Molekülart der Komponenten und den entsprechenden Molekülmassen, und unter Einbeziehung der Vorgabewerte für Kompressibilitätszahl K und Realgasfaktor Z_n die benötigten Eingangsgrößen für die Bestimmung der Kompressibilitätszahl K bestimmt werden. Diese Eingangsgrößen werden dazu benutzt, mittels Standard-Berechnungsverfahren die Kompressibilitätszahl K zu berechnen. In einem weiteren Verfahrensschritt wird eine iterative Berechnung durch iterative Neuberechnung der Eingangsgrößen mit dem ermittelten Wert für die Kompressibilitätszahl K solange durchgeführt, bis der Wert der Kompressibilitätszahl K konvergiert. Daraus kann der volumetrische Normbrennwert $H_{v,n}$ und die Normdichte p_n berechnet werden. Im Falle des Konvergierens liegen dann die benötigten Größen Kompressibilitätszahl K , Normbrennwert $H_{v,n}$ und Normdichte p_n zur Bestimmung der Gasqualität eines Probengases unmittelbar vor und können entsprechend z.B. zur Berechnung des Energieinhaltes des transportierten Gases genutzt werden. Bei jeder Iteration wird daher der gerade ermittelte Wert der Kompressibilitätszahl K wieder in die Gleichungen zur

- 13 -

dungspartner abhängt. Damit enthält das Spektrum in seinem Betrag und seiner spektralen Verteilung bei geeigneter Auswertung auch Informationen zur Bestimmung der Betriebsdichte p_b des Gases.

- 5 In weiterer Ausgestaltung wird mit den spektralen Gewichtungsfunktionen der bewertete Einfluß der Stoffmengenanteile der einzelnen Komponenten des Probengases auf den Betriebsbrennwert $H_{v,b}$ und die Betriebsdichte p_b wiedergegeben. Hierbei müssen aufgrund der spektralen Gewichtungsfunktionen jedoch nicht die einzelnen Stoffmengenanteile ausdrücklich bestimmt werden, sondern der Einfluß dieser
- 10 Stoffmengenanteile ist in den spektralen Gewichtungsfunktionen repräsentiert.

- Ebenfalls ist es denkbar, daß die Vorgabewerte für die Kompressibilitätszahl K und den Realgasfaktor Z_n aus einem Kennfeld entnommen werden, das den Einfluß von Betriebsdruck p_b und Betriebstemperatur T_b für eine bekannte, dem Probengas ähnliche Gaszusammensetzung wiedergibt. Wie schon vorstehend für das Verfahren
- 15 nach Anspruch 1 ausgeführt, lassen sich hiermit in erster Näherung recht gute Startwerte für die Kompressibilitätszahl K und den Realgasfaktor Z_n ermitteln, die schnell zu einer Konvergenz auch dieses erfindungsgemäßen Verfahrens beitragen.

- Die Erfindung betrifft weiterhin eine gattungsgemäße photometrische Vorrichtung zur Bestimmung des Transmissionsspektrums eines Probengases, insbesondere zur
- 20 Durchführung eines der Verfahren nach Anspruch 1 bzw. Anspruch 8.

- Eine derartige gattungsgemäße Vorrichtung wird dadurch weitergebildet, daß die spektrale Schalteinheit eine Chopperanordnung aufweist, die aufgrund ihres selektiven Durchlaßverhaltens nur bestimmte Spektralbereiche des durch das Probengas erzeugten Spektrums in der Meßstrahlung zu dem Strahlungsempfänger durchläßt.
- 25 Hierbei weist die Chopperanordnung eine Blende mit einer spiralförmigen Öffnung auf, bei der die Freigabe der Wellenlängenbereiche der Meßstrahlung kontinuierlich über das ganze Spektrum erfolgt. Hierdurch können auch Zusammensetzungen von Probengasen bestimmt werden, deren Spektren über weite Bereiche erfaßt werden müssen, auch erreicht man hierdurch eine größere Flexibilität bei der Auswertung
- 30 der Spektren.

- 14 -

Hierbei kann in weit erer Ausgestaltung die Chopperanordnung in derartiges Durchlaßverhalten aufweisen, daß die durchgelassenen Spektralbereiche insbesondere zur weiteren Auswertung mittels Verfahren der direkten Spektralauswertung (DSA) geeignet sind. Durch die Chopperanordnung wird in vereinfachender Weise nur derjenige Teil des gesamten Spektrum ausgemessen, der für die Bestimmung der Gasqualität z. B. eines Probengases typischer Zusammensetzung überhaupt von Interesse ist und dabei mit einfachen mechanischen Mitteln eine genaue Selektion dieser Spektrenbereiche erreicht. Auch ist eine derartige Chopperanordnung einfach aufzubauen und mechanisch stabil und unempfindlich.

- 10 Von besonderem Vorteil ist es, wenn die durch die Chopperanordnung jeweils durchgelassene Wellenlänge der Meßstrahlung durch Erfassung der Drehstellung einer Blende ermittelbar ist. Dies kann auf einfache Weise z.B. durch einen Drehgeber realisiert werden, der mechanisch einfach aufgebaut, kostengünstig und robust ist und eine sichere Synchronisation der Spektrenerfassung mit der jeweiligen Wellenlänge erlaubt.

In einer weiteren denkbaren Ausgestaltung weist die Chopperanordnung zwei alternierend die Meßstrahlung freigebende Sektorelementgruppen auf, wobei ein erster optischer Wellenleiter die durch die Sektorelemente der ersten Sektorelementgruppe freigegebene Meßstrahlung in die Probenzelle und nach dem Durchgang durch die Probenzelle zu dem Strahlungsempfänger und ein zweiter optischer Wellenleiter die durch die Sektorelemente der zweiten Sektorelementgruppe freigegebene Meßstrahlung direkt zu dem Strahlungsempfänger leitet. Bei der hier vornehmlich zugrunde liegenden Anwendung werden sehr hohe Anforderungen an die Langzeitstabilität der Vorrichtung gegen Signaldrift gestellt. Die folgenden drei Faktoren tragen dabei zu einer Drift des Signals bei: Fluktuation in der Lichtleistung der Strahlungsquelle, Fluktuation der Empfindlichkeit des Strahlungsempfängers (beide z. B. Infolge von Alterungsprozessen), sowie Fluktuation der CO₂-Konzentration in der Umgebungsluft, die ein instabiles CO₂-Untergrundspektrum zur Folge hat. Der CO₂-Gehalt in der Umgebungsluft und somit auch im offenen Strahlengang einer Vorrichtung variiert z.B. durch Anwesenheit von Personen in der Umgebung. Alle drei Einflüsse werden kompensiert durch den hier vorgeschlagenen Zweistrahl-Aufbau der Vorrichtung, bei dem ein ständiger Vergleich des Signals mit einem Referenzsignal erfolgen kann.

- 15 -

Durch die Sektorelemente der Sektorelementgruppen wird die jeweils freigegebene Meßstrahlung desjenigen optischen Wellenleiters, der direkt zu dem Strahlungsempfänger geleitet wird, als Referenz zum Eliminieren des Einflusses von in der Umgebung der Probenzelle und/oder der Vorrichtung vorhandenen CO₂ Veränderungen der Strahlungsquelle und/oder des Strahlungsempfängers genutzt. Neben der Elimination des Einflusses des CO₂ in der Umgebung können auf diese Weise auch Veränderungen der Strahlungsquelle und/oder des Strahlungsempfängers eliminiert werden, die sich z.B. durch Alterungserscheinungen oder Verschmutzungen einstellen können.

10 Hierbei kann in einer ersten Ausgestaltung die durch die Sektorelemente der Sektorelementgruppen jeweils freigegebene Meßstrahlung über ersten und zweiten optischen Wellenleiter in einem oder mehreren Filtern oder einem dispersiven Element, vorzugsweise einem Gitter-Monochromator, zusammengeführt sein.

15 Es ist von besonderem Vorteil, wenn der Strahlungsempfänger die aus einem oder mehreren Filtern oder dem dispersiven Element austretende, durch die Sektorelemente der Sektorelementgruppen jeweils freigegebene Meßstrahlung beider optischer Wellenleiter erfaßt.

20 In einer weiteren Ausgestaltung ist es denkbar, daß die durch die Sektorelemente der Sektorelementgruppen jeweils freigegebene Meßstrahlung über ersten und zweiten optischen Wellenleiter dem Eingang des einen oder der mehreren Filter oder dem dispersiven Element zugeführt sind, wobei an der Chopperanordnung ebenfalls vorhandene weitere Sektorelementgruppen die aus dem einen oder den mehreren Filtern oder dem dispersiven Element austretende Meßstrahlung alternierend auf den Strahlungsempfänger aufschalten. Hierdurch kann mit einer mechanisch einfach

25 aufgebauten Anordnung der Sektorelementgruppen auf der Blende eine sichere Synchronisation der Modulationen sichergestellt werden. Hierbei ist eine weitere Variante dadurch denkbar, daß die Chopperanordnung sowohl die Auswahl der Wellenlängen für das Spektrum als auch das alternierende Umschalten der Meßstrecke zwischen den Wellenleitern vornimmt.

30 Ebenfalls ist es in weiterer Ausgestaltung denkbar, daß die durch die Sektorelemente der Sektorelementgruppen jeweils freigegebene Meßstrahlung über ersten und

- 16 -

zweiten optischen Wellenleiter in einem Y-Faserkoppler zusammengeführt sind, der die Meßstrahlung des ersten und des zweiten optischen Wellenleiters dem einen oder den mehreren Filtern oder dem dispersiven Element zuführt. Dies erlaubt eine besonders einfache Gestaltung des Filters und des dispersiven Elements und der
5 Zusammenführung der geteilten Strahlen.

In weiterer Ausgestaltung ist es auch denkbar, die Probenzelle mit einem infrarot-inaktiven Gas, vorzugsweise z. B. Stickstoff N_2 , spülbar ist, um eine Nullmessung zum Ausgleich von Verschmutzungen oder dgl. der optischen Einrichtungen der Vorrichtung durchzuführen. Hierbei kann mit dieser mit Gas definierter und bekannter
10 Eigenschaften gefüllten Probenzelle erfaßt werden, ob Abweichungen zu dem Ausgangszustand vorliegen und diese Abweichungen für weitere Messungen dann entsprechend berücksichtigt werden.

Einen besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren sowie der erfindungsgemäßen Vorrichtung zeigt die Zeichnung.

15 Es zeigen:

- Figur 1 - eine typische Verteilung innerhalb eines Spektrums für verschiedene der in Erdgasen vorhandenen Bestandteile,
- Figur 2a - Grundsätzlicher Ablauf der zweistufigen Iterationsverfahren gemäß Anspruch 1,

- 17 -

- Figur 2b - Grundsätzlicher Ablauf des zweistufigen Iterationsverfahren gemäß Anspruch 8,
- Figur 3 - einen grundsätzlichen Aufbau einer photometrischen Vorrichtung aus den Stand der Technik,
- 5 Figur 4 - eine Vorrichtung, die über Lichtwellenleiter an eine Probenzelle angekoppelt ist und anhand von Filtern die Spektren bestimmt,
- Figur 5 - eine Vorrichtung, bei der zur Wellenlängenselektion eine Chopperanordnung mit einer Sektorelementblende vorgesehen ist,
- Figur 6 - eine erfindungsgemäße Vorrichtung nach Anspruch 12, bei der zur
10 Wellenlängenselektion eine Chopperanordnung mit einer Spiralblende vorgesehen ist,
- Figur 7 - eine weitere erfindungsgemäße Vorrichtung nach Anspruch 12 nach dem Referenzstrahlprinzip,
- Figur 8 - eine Ausgestaltung der Vorrichtung gemäß Figur 7 mit Synchronisation
15 über die Chopperanordnung selbst,
- Figur 9 - eine Ausbildung der Probenzelle als Hohlwellenleiter,
- Figur 10 - eine Anbindung der Probenzelle an einen Wellenleiter mit Hilfe von GRIND-Linsen,
- Figur 11 - eine Ausgestaltung der Erfindung mit einer Modulation der Meß-
20 strahlung.

In der Figur 1 ist dargestellt, welche Verteilung sich innerhalb eines Spektrums für verschiedene der in Erdgasen vorhandenen Bestandteile ergibt.

Erdgas, wie es typischerweise in Europa verteilt wird, besteht im wesentlichen aus den Komponenten Methan, Ethan, Propan, Butan, Pentan und höheren Kohlenwas-

- 26 -

setzt und mit diesen geänderten Eingangsgrößen die Iteration erneut gestartet und nach Durchlaufen der Verfahrensschritte erneut auf Konvergieren untersucht. Hierbei kann neben der Konvergenz des Wertes der Kompressibilitätszahl K , wie dies in den Figuren 2a und 2b dargestellt ist, zusätzlich auch die Konvergenz der aus der Kompressibilitätszahl K ermittelbaren Größen, z.B. Normbrennwert $H_{v,n}$ und Normdichte ρ_n untersucht und als weiteres Abbruchkriterium der Iteration genutzt werden.

Bei dem Verfahren gemäß Figur 2b wird nach der Bestimmung der direkt mit üblichen Mitteln meßbaren Größen des Probengases wie Druck p_b und Temperatur T_b im Betriebszustand sowie der Auswertung des Spektrums mittels der Direkten Spektralauswertung (DAS) ein erster Ansatz für die Werte von K und Z_n gemacht, der am einfachsten aus einem Kennfeld entnommen werden kann, das den Einfluß von Betriebsdruck p_b und Betriebstemperatur T_b für eine bekannte, dem Probengas ähnliche Gaszusammensetzung wiedergibt. Mit diesen Größen werden dann erstmalig nach Standard-Berechnungsverfahren GERG88 die entsprechenden Eingangsgrößen des Standard-Berechnungsverfahrens berechnet und in dem Iterationsverfahren benutzt. Als Ergebnis ergibt sich ein Wert für die Kompressibilitätszahl K sowie die sich daraus berechnenden Größen Normbrennwert $H_{v,n}$ und Normdichte ρ_n . Konvergieren die Kompressibilitätszahl K , ggf. auch Normbrennwert $H_{v,n}$ und Normdichte ρ_n , gegen einen Endwert, so ist die Berechnung der gesuchten Größen beendet, denn diese liegen nun unmittelbar vor bzw. können anhand des berechneten Wertes für die Kompressibilitätszahl K ihrerseits berechnet werden. Kann man hingegen keine Konvergenz feststellen, so wird das Ergebnis der Kompressibilitätszahl K wieder in die Eingangsgrößen des Standard-Berechnungsverfahrens GERG88 eingesetzt und mit diesen geänderten Eingangsgrößen die Iteration erneut gestartet und nach Durchlaufen der Verfahrensschritte erneut auf Konvergieren untersucht. Hierbei kann neben der Konvergenz des Wertes der Kompressibilitätszahl K , wie dies in den Figuren 2a und 2b dargestellt ist, zusätzlich auch die Konvergenz der aus der Kompressibilitätszahl K ermittelbaren Größen, z.B. Normbrennwert $H_{v,n}$ und Normdichte ρ_n untersucht und als weiteres Abbruchkriterium der Iteration genutzt werden.

In den folgenden Figuren 4 bis 10 sind nun vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung nach Anspruch 12 beschrieben. Gleich-

- 28 -

In einer ersten denkbaren Ausführungsform nach Figur 4 ist die Vorrichtung über Lichtwellenleiter 19 an die Probenzelle 3 angekoppelt und kann so im ex-freien Raum hinter einer Ex-Barriere 20 installiert werden, während sich die eigentliche Meßzelle nahe der Gasleitung 18 im Ex-Raum befindet. Zur Aufnahme eines Leerspektrums und somit der Offset-Transmission des optischen Systemes kann die Probenzelle 3 mit einem spektroskopisch inaktiven Inertgas 23, im Infrarot z. B. Stickstoff gefüllt werden. Alternativ kann die Probenzelle 3 außerdem mit einem Kalibrierigas 24 zur Überprüfung der Meßwerte beaufschlagt werden. Leer- und Kalibriermessung erfolgen in geeignet gewählten Zeitintervallen und werden über einen Ventilblock 25 von der Rechneinheit 10 gesteuert. Diese Ausführungsform kann ebenso mit den anderen Ausführungen kombiniert werden.

Die Vorrichtung zeichnet gemäß Figur 4 kein spektral kontinuierlich aufgelöstes Spektrum auf, sondern verwendet zur Wellenlängenselektion optische Filter 21 (z. B. Interferenzfilter), die vor je einem Strahlungsempfänger 7 sitzen. Alternativ kann auch ein einzelner Strahlungsempfänger 7 verwendet werden, wobei die Filter 21 sequentiell z. B. durch ein Filterrad 45 in den Strahlengang einer Optik 22 gebracht werden. Die Filterbereiche werden z.B. so gewählt, daß sie die Spektralfunktion im oben beschriebenen DSA-Verfahren nachbilden und direkt die gesuchten Betriebsgrößen liefern. Die Umrechnung auf die Normgrößen erfolgt mittels der oben beschriebenen zweistufigen Iterationsverfahren. Eine besonders einfache Filterbestückung bestünde z.B. aus vier Filtern: je einer für CH₄, höhere CH, CO₂ und Referenzgas.

Die in der Figur 5 dargestellte Vorrichtung arbeitet in Kombination mit einem Prismen- oder Gitter-Spektrometer, wie auch in der Ausführungsform nach dem Stand der Technik gemäß Figur 3 vorgesehen. Die Wellenlängenselektion erfolgt dabei nicht durch Bewegung eines Prismas oder Gitters oder des Strahlungsempfängers 7, sondern durch eine in einer Chopperanordnung 28 vorgesehene Sektorblende 46. Diese Sektorblende 46 besitzt freie Sektoren 30, die sequentiell ausgesuchte Bereiche des Austrittsspalt des Gitters 47 od r dgl. und damit ausgesuchte Wellenlängenbereiche des Spektrums der Meßstrahlung 8 freigeben. Eine Abbildungsoptik 22 bildet die transmittierte Meßstrahlung 8 auf einen Strahlungsempfänger 7 ab; aufgrund der spaltförmigen Geometrie bietet sich für die Abbildungsoptik 22 z.B. eine

- 29 -

Zylinderlinse an. Mit der Information der Position der um die Drehrichtung 29 rotierenden Blende 46 und damit der Wellenlänge ermittelt die Rechneinheit 10 ein vereinfachtes Transmissionsspektrum, das mit den oben beschriebenen Verfahren ausgewertet wird. Durch die Wahl der Lage und Breite der Sektoren 30 können Wellenlängenbereiche selektiert werden, die für die oben beschriebenen Auswerteverfahren, insbesondere für DSA, optimiert sind. Die Rechneinheit 10 steuert mit Signalen 27 ebenfalls die Drehbewegung der Blende 46.

Eine erfindungsgemäße Bauform der Chopperanordnung 28 nach Anspruch 12 ist in der Figur 6 dargestellt. Die Chopperanordnung 28 arbeitet entsprechend zur Sektorblende 46 der Figur 5, wobei jedoch nicht sequentiell feste Wellenlängenintervalle eingebündelt werden, sondern das Spektrum vielmehr kontinuierlich durch eine spiralförmig in der Blende 46 angeordnete Spaltöffnung 31 abgetastet wird. Der Vorteil ist dabei eine höhere Flexibilität bei der Auswertung der Spektren, allerdings ist die Meßzeit für jedes einzelne Wellenlängenintervall verkürzt und somit das Signal-Rauschen erhöht. Wie bei der Chopperanordnung 28 nach Figur 5 ermittelt die Rechneinheit 10 aus der Position der Blende 46 die jeweilig vorliegende Wellenlänge und nimmt somit ein Transmissionsspektrum für die obigen Auswerteverfahren MVA und DSA auf.

In der Figur 7 ist eine erweiterte Vorrichtung mit einer Chopperanordnung 28 dargestellt, bei der ein Referenzkanal durch einen optischen Wellenleiter 35 realisiert wird, der dafür sorgt, daß der offen in Umgebungsluft geführte optische Weg der Signale durch den Wellenleiter 34 und derjenige des Referenzstrahls durch den Wellenleiter 35 identisch sind, so daß z. B. das Untergrundspektrum des atmosphärischen CO₂ sowie Veränderungen von Strahlungsquelle und Strahlungsempfänger ideal unterdrückt werden kann. Der Wechsel zwischen den beiden Kanälen in den Wellenleitern 34, 35 erfolgt dabei durch eine entsprechende Chopperanordnung 28 zwischen Strahlungsquelle 7 und Einkopplung der Meßstrahlung 8 in die Wellenleiter 34, 35, der über unterschiedliche Sektorelementgruppen 36, 37 alternierend die Faserfacetten der beiden Wellenleiter beleuchtet. Die Enden der beiden Kanäle der Wellenleiter 34, 35 sind dicht übereinander im Eintrittsspalt des Monochromators 32 ange-

- 32 -

digital Signalauswertung gewünscht werden. Nach der Strahlreinigung dieser drei Teilstrahlen mit Hilfe der Strahlungsteiler 48 durchtritt die Strahlung 15 eine nicht weiter dargestellte Probenzelle 3, in der Probengas 1 enthalten ist. Die nach dem

5 Durchtreten der nicht dargestellten Probenzelle 3 dort austretende Meßstrahlung 8 wird in schon grundsätzlich bekannter Weise von einem Strahlungsempfänger 7 aufgefangen und in ebenfalls schon dargestellter Weise an die Rechneinheit 10 gemeldet. Diese Rechneinheit 10 steuert hierbei sowohl den Strahlungsempfänger 7 sowohl mittels Steuersignalen 13 als auch die Strahlungsquellen 2, 2' und 2'' mittels

10 der Steuersignale 11, wobei sowohl die Strahlungsquellen 2, 2' und 2'' derart veränderbar sind, daß eine Modulation der Strahlungsquellen 2, 2' und 2'' in Amplitude und/oder Wellenlänge erfolgen kann. Ebenfalls ist es selbstverständlich denkbar, daß eine zusätzliche Modulationseinheit vorgesehen werden kann, die hier allerdings nicht weiter dargestellt ist, die die Meßstrahlung 8 selbst nach dem Verlassen der

15 Strahlungsquellen 2, 2' und 2'' moduliert. Zur Stabilisierung der Messungen wird gemäß der Figur 11 ein weiterer Strahlengang, der aus den Strahlteilern 48 austretenden Teilstrahlen über Spiegel 47 und einen Strahlteiler 48' aufgebaut, der in einen Referenzdetektor 49 einfällt und dort zur Kompensation von unerwünschten Effekten genutzt werden kann. Auch der Referenzdetektor 49 ist über Steuersignale 11' mit

20 der Rechneinheit 10 verbunden.

Die Figuren 4 bis 11 zeigen in einer sehr vereinfachten Darstellung einen geräte-technischen Grundaufbau einer Vorrichtung nach den Ansprüchen 12. Hierbei be-schränkt sich die Darstellung auf die wesentlichen Verfahrensabläufe und dazu not-wendigen Gerätschaften. Es versteht sich von selbst, daß der Fachmann mit der er-

25 findungsgemäßen Lehre entsprechend den Ansprüchen eine Vielzahl von Variationen und Anpassungen vornehmen kann, die ebenfalls vom Gegenstand der Erfindung umfaßt werden.

- 37 -

- als weitere Eingangsgröße die molare Stoffmenge von CO_2 aus einer weiteren Absorptionsbande des Spektrums bestimmt wird,
 - mit diesen Eingangsgrößen nach dem Iterationsverfahren GERG88 die Kompressibilitätszahl K berechnet wird,
 - 5 - eine iterative Berechnung durch iterative Neuberechnung der Eingangsgrößen mit dem ermittelten Wert der Kompressibilitätszahl K solange durchgeführt wird, bis der Wert der Kompressibilitätszahl K konvergiert, und dann daraus der volumetrische Normbrennwert $H_{v,n}$ und die Normdichte ρ_n berechnet wird.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** Betriebsbrennwert $H_{v,b}$ und Betriebsdichte ρ_b mittels spektraler Gewichtungsfunktionen direkt aus dem Spektrum des Probengases (1) bestimmt werden.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** mit den spektralen Gewichtungsfunktionen der bewertete Einfluß der Stoffmengen der Komponenten des Probengases (1) auf den Betriebsbrennwert $H_{v,b}$ und die Betriebsdichte ρ_b wiedergegeben wird.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Vorgabewerte für Kompressibilitätszahl K und Realgasfaktor Z_n aus einem Kennfeld entnommen werden, das den Einfluß von Betriebsdruck p_b und Betriebstemperatur T_b für eine bekannte, dem Probengas (1) ähnliche Gaszusammensetzung wiedergibt.
- 25 12. Photometrische Vorrichtung zur Bestimmung des Transmissionsspektrums eines Probengases (1), insbesondere zur Durchführung eines der Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 8, aufweisend eine Meßstrahlung (8) erzeugende Strahlungsquelle (2), wobei die Meßstrahlung (8) eine Probenzelle (3) zur Aufnahme des Probengases (1) durchtritt und nach Durchtreten einer Modulationseinheit (6) zum Modulieren der Meßstrahlung (8) in mindestens einen Strahlungsempfänger (7) eintritt, der elektrische Meßsignale (9) entsprechend der einfallenden Intensität der Meßstrahlung (8) erzeugt und an eine elektroni-

- 38 -

sche Einheit (10) weiterleitet, die aus den Meßsignalen (9) ein Transmissionspektrum ermittelt, wobei die Modulationseinheit (6) eine spektrale Schalteinheit (46, 47) in Form einer Chopperanordnung (28) aufweist, die aufgrund ihres selektiven Durchlaßverhaltens nur bestimmte Spektralbereiche des durch das Probengas (1) erzeugten Spektrums in der Meßstrahlung (8) zu dem Strahlungsempfänger (7) durchläßt.

dadurch gekennzeichnet, daß

die Chopperanordnung (28) eine Blende (46) mit einer spiralförmigen Öffnung (31) aufweist, bei der die Freigabe der Wellenlängenbereiche der Meßstrahlung (8) kontinuierlich über das ganze Spektrum erfolgt.

13. Photometrische Vorrichtung gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Chopperanordnung (28) ein derartiges Durchlaßverhalten aufweist, daß die durchgelassenen Spektralbereiche zur weiteren Auswertung von Verfahren der direkten Spektralauswertung (DSA) geeignet sind.
14. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die durch die Chopperanordnung (28) jeweils durchgelassene Wellenlänge der Meßstrahlung (8) durch Erfassung der Drehstellung der Blende (46) ermittelbar ist.
15. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Chopperanordnung (28) zwei alternierend die Meßstrahlung (8) freigebende Sektorelementgruppen (36, 37) aufweist, wobei ein erster optischer Wellenleiter (34) die durch die Sektorelemente der ersten Sektorelementgruppe (36) freigegebene Meßstrahlung (8) in die Probenzelle (3) und nach dem Durchgang durch die Probenzelle (3) zu dem Strahlungsempfänger (7) und ein zweiter optischer Wellenleiter (35) die durch die Sektorelemente der zweiten Sektorelementgruppe (37) freigegebene Meßstrahlung (8) direkt zu dem Strahlungsempfänger (7) leitet.
16. Photometrische Vorrichtung gemäß Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** die durch die Sektorelemente der Sektorelementgruppen (36, 37) jeweils

- 39 -

freigegebene Meßstrahlung (8) über ersten optischen Wellenleiter (34) und zweiten optischen Wellenleiter (35) in einem oder mehreren Filtern (21) oder einem dispersiven Element (6), vorzugsweise einem Monochromator (32), zusammengeführt sind.

- 5 17. Photometrische Vorrichtung gemäß Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Strahlungsempfänger (7) die aus dem einen oder den mehreren Filtern oder dem dispersiven Element austretende, durch die Sektorelemente der Sektorelementgruppen (36, 37) jeweils freigegebene Meßstrahlung (8) beider optischer Wellenleiter (34, 35) erfaßt.
- 10 18. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** die durch die Sektorelemente der Sektorelementgruppen (36, 37) jeweils freigegebene Meßstrahlung (8) desjenigen optischen Wellenleiters (34), der direkt zu dem Strahlungsempfänger (7) geleitet wird, als Referenz zum Eliminieren des Einflusses von in der Umgebung der Probenzelle (3) und/oder der Vorrichtung vorhandenem CO₂, Veränderungen der Strahlungsquelle (2) und/oder des Strahlungsempfängers (7) nutzbar ist.
- 15 19. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 15 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** die durch die Sektorelemente (30, 31) jeweils freigegebene Meßstrahlung (8) über ersten und zweiten optischen Wellenleiter (34, 35) dem Eingang des einen oder der mehreren Filter (21) oder des dispersiven Elementes (6) zugeführt sind, wobei an der Chopperanordnung (28) ebenfalls vorhandene weitere Sektorelementgruppen (36, 37) die aus dem einen oder den mehreren Filtern (21) oder dem dispersiven Element (6) austretende Meßstrahlung (8) alternierend auf den Strahlungsempfänger (7) aufschalten.
- 20 20. Photometrische Vorrichtung gemäß Anspruch 16 oder 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** die durch die Sektorelemente (30, 31) jeweils freigegebene Meßstrahlung (8) über ersten und zweiten optischen Wellenleiter (34, 35) in einem Y-Faserkoppler (38) zusammengeführt sind, der die Meßstrahlung (8) des ersten und des zweiten optischen Wellenleiters (34, 35) dem einen oder den mehreren Filtern (21) oder dem dispersiven Element zuführt.
- 25 30

- 40 -

21. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 19 oder 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Chopperanordnung (28) sowohl die Auswahl der Wellenlängen für das Spektrum als auch das alternierende Umschalten der Meßstrecke zwischen den Wellenleitern (34, 35) vornimmt.
- s 22. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 15 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Probenzelle (3) mit einem infrarotinaktiven Gas, vorzugsweise Stickstoff N₂, spülbar ist, um eine Nullmessung zum Ausgleich von Verschmutzungen oder dgl. der optischen Einrichtungen (2, 7, 32) der Vorrichtung durchzuführen.

VERTRAG FÜR DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AM DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts FLO/Gasqualität PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 00/ 00067	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/01/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 05/01/1999
Anmelder FLOWCOMP SYSTEMTECHNIK GMBH et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 2

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G01N21/35 G01N33/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	BUONANNO G ET AL: "The influence of reference condition correction on natural gas flow measurement" MEASUREMENT, GB, INSTITUTE OF MEASUREMENT AND CONTROL. LONDON, Bd. 23, Nr. 2, 1. März 1998 (1998-03-01), Seiten 77-91, XP004123932 ISSN: 0263-2241 Seite 79 -Seite 81 ---	1-11
X	US 4 958 076 A (BONNE ULRICH ET AL) 18. September 1990 (1990-09-18) Abbildung 1 ---	12-43
A	US 5 822 058 A (ADLER-GOLDEN STEVEN ET AL) 13. Oktober 1998 (1998-10-13) Abbildung 1 ---	1-43
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. April 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mason, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 708 323 A (ALBION INSTR INC) 24. April 1996 (1996-04-24) Abbildungen 1,5 ---	12-43
A	US 4 594 510 A (BROWN CHRIS W ET AL) 10. Juni 1986 (1986-06-10) Abbildung 3 ---	12-43
A	US 3 950 101 A (DEWEY JR C FORBES) 13. April 1976 (1976-04-13) Abbildung 5 -----	12-43

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/00067

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4958076	A	18-09-1990	GB 2228568 A, B JP 2284046 A US 5055690 A	29-08-1990 21-11-1990 08-10-1991
US 5822058	A	13-10-1998	AU 5181498 A WO 9832003 A	07-08-1998 23-07-1998
EP 0708323	A	24-04-1996	US 5521703 A JP 8219995 A	28-05-1996 30-08-1996
US 4594510	A	10-06-1986	NONE	
US 3950101	A	13-04-1976	BE 847133 A	31-01-1977

09/869782

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Translation

 TC 2306 11/11
 JUN 29 1999
 PCT/EP/1999/0111

Applicant's or agent's file reference FLO/Gasqualität PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE00/00067	International filing date (day/month/year) 04 January 2000 (04.01.00)	Priority date (day/month/year) 05 January 1999 (05.01.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G01N 21/35		
Applicant FLOWCOMP SYSTEMTECHNIK GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>18</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items: <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application 	

Date of submission of the demand 20 July 2000 (20.07.00)	Date of completion of this report 12 April 2001 (12.04.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE00/00067

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 2-6,9-12,18-25,27,30,31,33,34, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages 1,7,7a-7b,8,13-17,26,28,29,32, filed with the letter of 09 February 2001 (09.02.2001)
- ☒ the claims:
pages 1-11, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages 12-22, filed with the letter of 09 February 2001 (09.02.2001)
- ☒ the drawings:
pages 1/11-11/11, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☒ the description, pages 18-20
- ☒ the claims, Nos. 23-43
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 00/00067

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-22	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The present application relates to a method for determining the gas quality of a test gas in which substance amounts are determined from the infrared spectrum and these values are used with input values for a compressibility number K and real gas factor Z_n for calculating the desired compressibility number. Taking into account the substance amounts K and Z_n , K is iteratively determined up to convergence and then the gross calorific value $H_{v,n}$ and the standard density ρ_n of the gas is calculated.

This report makes reference to the following documents:

D1 = XP004123932

D2 = US-A-4 958 076

D3 = US-A-5 822 058.

1. INDEPENDENT CLAIMS 1 AND 8; NOVELTY AND INVENTIVE STEP

With regard to Claims 1 and 8, D1 (page 79, column 2 to page 81, column 1) represents the closest prior art. D1 discloses a method for determining the gas volume conversion in which the compressibility number (Z) is iteratively determined using the standard method SGERG-88

and then the parameters ξ and X are calculated. These parameters are mathematically related directly to the input values of pressure, temperature and substance amounts. D1 therefore discloses essentially all the features of Claims 1 and 8 except for:

a) an iterative recalculation of the input values using the determined values for the compressibility number K until it converges.

Neither D1 nor any other documents of the prior art suggests carrying out an iterative recalculation of this type.

Independent Claims 1 and 8 (and their dependent claims, Claims 2 to 7 and 9 to 11, respectively) therefore meet the requirements of novelty and inventive step (PCT Article 33(2) and (3)).

2. INDEPENDENT CLAIM 12; NOVELTY AND INVENTIVE STEP

With regard to Claim 12, D2 (Figure 1) represents the closest prior art.

D2 discloses all the features of Claim 12 except for:

b) a screen having a spiral-shaped opening.

According to D2, certain spectral ranges are able to penetrate owing to the use of a rotating wheel which comprises a plurality of interference filters. Neither D2 nor any other of the cited documents suggests the use of a filter wheel through a screen having a spiral-shaped opening.

Claim 12 and its dependent claims, Claims 13 to 22, therefore meet the requirements of novelty and inventive step.

2. AMENDMENTS (PCT Rule 70.2(C))

The aforementioned feature b) proceeds from the originally submitted dependent Claim 27 by referring back to independent Claim 24 via dependent Claim 25. The statement of this claim that the screen rotates (at least can rotate) is missing from the present Claim 12. The corresponding passage of the description (page 29, reference sign 29) in combination with Figure 6 also indicates this rotation.

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

G01N 21/35, 33/28

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/40948

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

13. Juli 2000 (13.07.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE00/00067

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. Januar 2000 (04.01.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 00 129.4

5. Januar 1999 (05.01.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):
FLOWCOMP SYSTEMTECHNIK GMBH [DE/DE];
Schlossstrasse 89 A, D-44357 Dortmund (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STIRNBERG, Dieter
[DE/DE]; Hacheneyer Strasse 172, D-44265 Dortmund
(DE). KASTNER, Joachim [DE/DE]; Landgrafenstrasse 34,
D-44139 Dortmund (DE).

(74) Anwalt: SCHNEIDER, Uwe; Holbeinstrasse 27, D-59423
Unna (DE).

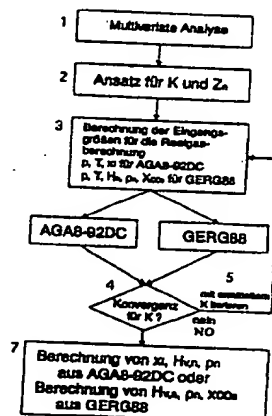
(61) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE,
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

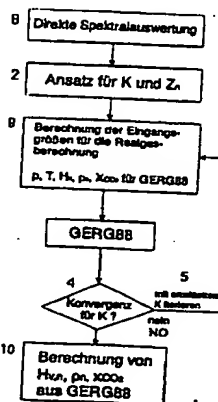
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD OF DETERMINING THE GAS QUALITY

(54) Bezeichnung: GASQUALITÄTSBESTIMMUNG



a



b

- 1 -- MULTIVARIATE ANALYSIS
- 2 -- APPROACH FOR K AND Z
- 3 -- CALCULATION OF THE INPUT VALUES FOR THE REAL GAS CALCULATION p, T, H, p_n, X_G88 FOR AGA8-82DC
- 4 -- CONVERGENCE FOR K?
- 5 -- ITERATE WITH DETERMINED K
- 6 -- CALCULATION OF H_u, p_n, X_G88 FROM AGA8-82DC OR CALCULATION OF H_u, p_n, X_G88 FROM GERG88
- 7 -- DIRECT SPECTRAL EVALUATION
- 8 -- CALCULATION OF THE INPUT VALUES FOR THE REAL GAS CALCULATION p, T, H, p_n, X_G88 FOR GERG88
- 9 -- CALCULATION OF H_u, p_n, X_G88 FROM GERG88
- 10 -- CALCULATION OF H_u, p_n, X_G88 FROM GERG88

(57) Abstract

The invention relates to a method of determining mainly the compressibility number K, the standard volumetric gross calorific value $H_{v,n}$ and the standard density ρ_n of test gases (1) using values determined from a spectrum of the test gases (1). The invention describes various approaches of translating the values for determining the desired values using the data of the spectrum in the operational condition to the standard reference condition using two-step iteration processes without having to subject the test gases (1) to time-consuming treatments. The invention further relates to devices which are useful for determining the values required for said methods and which further develop devices that can be used for carrying out said methods.

BEST AVAILABLE COPY

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Ermittlung vornehmlich der Kompressibilitätszahl K , des volumetrischen Normbrennwertes $H_{v,n}$ und der Normdichte ρ_n von Probengasen (1) anhand ermittelter Werte aus einem Spektrum der Probengase (1). Hierbei werden verschiedene Ansätze vorgeschlagen, mittels zweistufiger Iterationsverfahren die zur Bestimmung der gesuchten Werte benötigten Größen anhand der Daten des Spektrums im Betriebszustand auf den Normzustand umzuwerten, ohne aufwendige Behandlungen des Probengases (1) vornehmen zu müssen. Ebenfalls werden Vorrichtungen vorgeschlagen, die insbesondere auch zur Bestimmung der in den Verfahren benötigten Größen nutzbar sind und bekannte hierzu nutzbare Einrichtungen weiterentwickeln.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Gasqualitätsbestimmung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur photometrischen Bestimmung der Gasqualität, insbesondere von Brenngasen, gemäß Oberbegriff der Ansprüche 1 und 8 sowie
5 Vorrichtungen zur photometrischen Bestimmung der Gasqualität, insbesondere von Brenngasen, gemäß Oberbegriff der Ansprüche 12 und 23.

Zur Erfassung der Gasbeschaffenheit zum Beispiel in Verteilungsnetzen für Erdgas oder dgl. werden schon seit langem Einrichtungen zur Erfassung der Beschaffenheit des jeweils durchgeleiteten Gases, sog. Gasbeschaffenheitsmeßgeräte benutzt.
10 Erdgas unterliegt als Naturprodukt je nach Herkunft und durch Mischung entsprechenden Schwankungen bezüglich seiner Zusammensetzung, wobei die Zusammensetzung z.B. von Erdgas aus den verschiedenen Kohlenwasserstoffen aber wesentlich den Brennwert und daraus abgeleitete Größen bestimmt. Daher ist es für die Abrechnung der durch ein Gasversorgungsnetz durchgeleiteten Gasmenge und damit
15 der entsprechenden Energiemenge von großer Wichtigkeit, die jeweilige Gasbeschaffenheit an der Einspeisestelle in das Erdgasnetz und der Abnahmestelle des Kunden genau zu erfassen und damit eine tatsächlich transportierte bzw. gelieferte Energiemenge zu bestimmen und abzurechnen. Somit kann dem Abnehmer des Gases auch bei sich unterscheidender Gasbeschaffenheit und einem entsprechend
20 schwankendem Energiegehalt immer ein dem tatsächlich gelieferten Energiegehalt entsprechender Preis in Rechnung gestellt werden. Umgekehrt bietet die Erfassung der Gasbeschaffenheit dem Abnehmer die Gewähr, nachprüfbar eine von ihm verlangte Qualität und damit geforderten Energiegehalt geliefert zu erhalten.

Die Erfassung der Gasbeschaffenheit erhält zusätzliche Bedeutung, daß mit Fall des
25 Durchleitungsmonopols der Erdgasversorger durch ein und dasselbe Versorgungsnetz Gase ganz unterschiedlicher Herkunft und damit auch unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeleitet werden. Nur eine möglichst einfache und kostengünstige Erfassung der Gasbeschaffenheit durch entsprechend bereitgestellte kosten-

günstige Meßgeräte und Meßverfahren erlaubt dann eine nachvollziehbare und genaue Abrechnung.

Zur Bestimmung der Gasqualität müssen als maßgebliche Größen möglichst genau und die Veränderungen der Gasqualität erfassend der volumetrische Normbrennwert $H_{v,n}$, die Normdichte ρ_n und die Kompressibilitätszahl K bestimmt werden.

In der Praxis wird für die energetische Abrechnung zunächst mittels Durchflußmeßgeräten das transportierte Gasvolumen V_b unter Betriebsbedingungen (Druck p_b , Temperatur T_b) gemessen. Bei Kenntnis der Gasbeschaffenheit läßt sich die Kompressibilitätszahl K bestimmen, mit der das Gasvolumen V_n unter Normbedingungen (Druck p_n , Temperatur T_n) berechnet wird.

$$V_n = \frac{p_b T_n}{p_n T_b} \frac{1}{K} V_b$$

Durch Multiplikation dieses Normvolumens mit dem volumetrischen Brennwert $H_{v,n}$ unter Normbedingungen erhält man die transportierte Energiemenge Q :

$$Q = V_n H_{v,n}$$

Alternativ kann auch direkt das Betriebsvolumen V_b mit dem Betriebsbrennwert $H_{v,b}$ multipliziert werden (Energiesammler).

Eine weitere wichtige Größe bei Erdgasanwendungen ist die thermische Leistungsabgabe von Gasbrennern; sie variiert ebenso mit der Gasbeschaffenheit und wird durch den sogenannten Wobbeindex W_v charakterisiert: Gase mit gleichem Wobbeindex W_v liefern die gleiche Wärmeleistung an einer Verbrennungsdüse. Zur Berechnung des Wobbeindex W_v ist die Normdichte ρ_n des Gases erforderlich, aus der die relative Dichte bezüglich Luft bestimmt wird ($d_v = \rho_{\text{Gas}} / \rho_{\text{Luft}}$)

$$W_v = \frac{H_v}{\sqrt{d_v}}$$

Daher kommt der Bestimmung des Normbrennwertes $H_{v,n}$ für die praktische Bestimmung der Gasqualität z.B. zu Abrechnungszwecken zentrale Bedeutung zu.

Bisher finden verschiedene Einrichtungen zur Erfassung der Gasbeschaffenheit Anwendung. Man unterscheidet hierbei sog. direkte und sog. indirekte Verfahren. Bei den direkten Verfahren werden die zu bestimmenden Größen einzeln gemessen und hierzu das Gas meist auf Normbedingungen gebracht, wodurch teilweise aufwendige Gasvorbehandlungen erforderlich werden.

Am einfachsten läßt sich die Gasbeschaffenheit mittels sog. Kalorimeter bestimmen, bei denen mittels einer offenen Flamme Probegas verbrannt und aus der entstehenden und an ein Kühlmedium abgegebenen Wärmemenge und der daraufhin feststellbaren Temperaturerhöhung des Kühlmediums der Brennwert des verbrannten Gases ermittelt wird. Derartige Geräte benötigen eine komplizierte Mechanik zur Einstellung eines bestimmten Mengenverhältnisses von Gas, Verbrennungsluft und z.B. Kühlluft als Kühlmedium und sind daher teuer und fehleranfällig, zumal durch die offene Verbrennung erhöhte Sicherheitsanforderungen an die Geräte zu stellen sind. Auch muß die Wartung und Kalibrierung von Fachpersonal durchgeführt werden, darüber hinaus müssen die Kalorimeter in konditionierten Räumen eingesetzt werden. Daher liegen die Anschaffungs- und Betriebskosten derartiger Meßanordnungen sehr hoch.

Bei der Kalometrie durch katalytische Verbrennung (z. B. mit Pellistoren) wird das Probegas mit Luft gemischt und an den 400 bis 500°C heißen Wendeln eines Katalysators verbrannt. Die Temperaturerhöhung des Katalysators ist dabei proportional zum Brennwert. Da dieses Verfahren auf einem empfindlichen Oberflächeneffekt basiert, ist es starken Driften unterworfen und erfordert häufige Kalibration mit Prüfgas. Die katalytischen Kalorimeter sind von allen hier beschriebenen Verfahren am günstigsten, allerdings eignen sie sich von ihrer Genauigkeit eher zur Kontrolle als zur Abrechnung.

Die direkte Messung der Betriebsdichte ρ_b erfolgt zum einen mit Dichtewaagen, sehr aufwendigen Präzisionsgeräten, bei denen man den Auftrieb einer stickstoffgefüllten Kugel in Abhängigkeit der Dichte des umgebenden Mediums, hier des Probengases, mißt. Bei einem anderen Verfahren wird ein dünnwandiger Metallzylinder, der vom Probegas umströmt wird, in Schwingung versetzt. Die Dichte des umgebenden Gases bestimmt die Resonanzfrequenz des Zylinders, die als empfindliche Meßgröße

erfaßt wird. Beide Verfahren sind für die Bestimmung der Normdichte sehr aufwendig, da sie die Einstellung des Normzustandes erfordern.

Die Kompressibilitätszahl K wird nun nicht direkt gemessen, sondern kann nach unterschiedlichen numerischen Standard-Berechnungsverfahren aus den direkt meßbaren Gasgrößen berechnet werden. Das eine Verfahren, das sog. GERG88-Verfahren (DVGW-Arbeitsblatt 486) benötigt dabei die in Tabelle 1 aufgeführten Eingangsgrößen. Der Stoffmengenanteil von CO_2 wird nach dem heutigen Stand der Technik durch ein nicht dispersives infrarotspektroskopisches Verfahren (NDIR) bestimmt, wobei das Gas in einen definierten Zustand nahe oder bei Normbedingung gebracht werden muß. Der Stoffmengenanteil von H_2 ist praktisch nur bei der Betrachtung von Kokereigasen von Bedeutung und kann in den heute in Europa verteilten typischen Erdgasen praktisch vernachlässigt werden. Die Kompressibilitätszahl K läßt sich mit der GERG88-Gleichung bei genügender Genauigkeit der Eingangsgrößen auf 10^{-3} bestimmen.

P_b	Betriebsdruck
T_b	Betriebstemperatur
ρ_n	Dichte im Normzustand
$H_{v,n}$	Volumetrischer Brennwert im Normzustand
X_{CO_2}	Stoffmengenanteil CO_2
X_{H_2}	Stoffmengenanteil H_2

Tabelle 1: Eingangsgrößen des GERG88-Verfahrens

Das andere Verfahren zur Bestimmung des Realgasverhaltens erfolgt nach der AGA8-92DC-Gleichung (ISO 12213-2:1997 (E)). Dieses Verfahren benötigt als Eingangswerte die Stoffmengenanteile von 21 führenden Gaskomponenten (Tabelle 2)

und erreicht ebenso eine Genauigkeit von 10^{-3} .

Methan	CO_2
Ethan	N_2
Propan	H_2S
Isobutan	He
n-Butan	H_2O
Isopentan	O_2
n-Pentan	Ar

n-Hexan	H ₂
n-Heptan	CO
n-Oktan	Druck
n-Nonan	Temperatur
n-Dekan	

Tabelle 2: Eingangsgrößen der AGA8-92DC-Gleichung

Der Stand der Technik umfaßt neben den direkten Meßtechniken auch die indirekte Gasbeschaffenheitsmessung mittels Gaschromatographie. Dabei wird ein definiertes Volumen des Probengases in einen definierten Zustand gebracht und von einem Trägergas, typischerweise Helium, durch ein System von gaschromatographischen Trennsäulen getragen. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Retentionszeiten erreichen die einzelnen Gaskomponenten den nachgeschalteten Sensor, im allgemeinen ist dies ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor, am Ende der Trennsäule zeitlich getrennt. Die Peakfläche des Sensorsignals kann nun als Stoffmenge interpretiert werden, wobei die Auswertung im Vergleich zu einem Referenzgas erfolgen muß, das in etwa ähnliche Zusammensetzung wie das Probengas haben muß. Der Nachteil der Gaschromatographie liegt in der aufwendigen Probenaufbereitung und Installation des Gesamtsystems, und in der aufwendigen Unterhaltung und Bedienung durch geschultes Personal. Aus den Stoffmengenanteilen der einzelnen Gaskomponenten, wie sie die Gaschromatographie liefert, lassen sich dann alle relevanten Gasgrößen berechnen. Für die Realisierung derartiger indirekter Messungen durch Chromatographie werden automatisch arbeitende Prozeßchromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren eingesetzt. Diese Geräte messen normalerweise elf Komponenten des Erdgases (N₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂, C₆+, usw.). Als Trägergas wird Helium verwendet, wobei dessen leichte Flüchtigkeit in der Praxis oft zur vorzeitigen Entleerung der Trägergasflasche führt und daher kurze Wartungszyklen eines derartigen Gasbeschaffenheitsmeßgerätes bedingt. Als Kalibriergas wird ein Gas gewählt, das dem zu messenden Erdgas ähnlich ist. Derartige Chromatographensysteme führen ohne Unterbrechung Meßzyklen aus, damit Änderungen der Gasbeschaffenheit sofort erfaßt werden. Dieses führt zu einem hohen Verbrauch an Trägergas und Kalibriergas und hat zudem zur Folge, daß Wartungen des Gerätes in relativ kurzen Abständen durchgeführt werden müssen.

Es ist ebenfalls bekannt, mit üblichen Infrarot-Gasanalysatoren die Zusammensetzung eines Gases zu bestimmen. Derartige im mittleren Infrarot oder nahen Infrarot arbeitende Analysatoren bieten jedoch nicht die für eine Brennwertbestimmung erforderlichen hohen Genauigkeits- und insbesondere Stabilitätsanforderungen unter den hier erforderlichen Meßbedingungen. Auch ist neben der eigentlichen Messung an dem Probengas immer eine parallel laufende Referenzmessung erforderlich, um zumindest die wesentlichsten Fehlereinflüsse kompensieren zu können. Als Meßergebnisse liefern die bekannten Infrarot-Gasanalysatoren überlagerte Frequenzspektren, die eine Rückbeziehung auf einzelne Komponenten eines untersuchten Gases stark erschweren, wenn nicht sogar unmöglich machen.

In der Literatur wurde auch ein infrarotspektroskopisches Verfahren zur Gasanalyse beschrieben („Optical BTU Sensor Development“, Gas Research Institute GRI-93/0083), das mittels sog. Multivariater Analyse (MVA) der Nahinfrarotspektren von Gasen die volumetrische Stoffmengenkonzentration der kohlenstoffhaltigen Komponenten des Gases und damit den volumetrischen Brennwert unter Betriebsbedingungen ermittelt. Dieses Verfahren liefert jedoch nicht den Brennwert $H_{v,n}$ unter Normbedingungen und nicht die Normdichte p_n und den Stoffmengenanteil von CO_2 , so daß es nicht zur Bestimmung der Kompressibilitäts-Zahl K und damit zur vollständigen Gasqualitätsbestimmung geeignet ist. Bei der Bestimmung des Brennwertes mittels vorbekannter photometrischer Methoden werden zudem geringere Ansprüche an die notwendige apparative Ausstattung zur Durchführung der Verfahren gestellt, wobei ein Vorteil in der Geschwindigkeit der Erfassung der Absorptionsspektren des Erdgases im nahen oder mittleren infraroten Spektralbereich liegt. Das gesamte Absorptionsspektrum des Erdgases setzt sich dabei aus der Summe der Einzelspektren der im Gas vorliegenden Komponenten additiv zusammen und kann daher gemessen und mit Hilfe geeigneter Spektrenanalyseverfahren analysiert werden. Hierbei ist der ermittelte Anteil einer Absorption einer Komponente an dem gesamten Spektrum des Erdgases im wesentlichen dem Konzentrationsanteil dieser Komponente im Prüfgas gleich. Mit Kenntnis des Brennwertes der jeweiligen Komponente kann dann der Brennwert des gesamten Gasgemisches als Summenwert berechnet werden. Problematisch an diesem Verfahren der Spektrenanalyse ist jedoch die starke Überlappung von Absorptionsbanden unterschiedlicher Komponenten, die häufig zu

ungenauen Ergebnissen führen und darüber hinaus einen hohen Rechenaufwand benötigen.

Ein weiteres infrarotspektroskopisches Verfahren nach der DE 198 38 301 A1 arbeitet als direkte Spektralauswertung (DSA) mit einer Spektralfunktion, mit der das Gasspektrum gefaltet wird. Das Verfahren erlaubt die Bestimmung des volumetri-
schen Brennwertes $H_{v,b}$ unter Betriebsbedingungen direkt aus dem Spektrum. Hierzu
wird ausgenutzt, daß bei der Gasverbrennung die jeweils erzeugte Reaktionswärme
auf der Verbrennung von C-H-Bindungen beruht und dabei eine erzeugte Wärme-
menge von der vorliegenden Bindungsenergie abhängt. Dies wird dazu ausgenutzt,
daß die Schwingungen der C-H-Bindungen, die eine zueinander gleiche, bestimmte
Bindungsenergie aufweisen und bei einer Verbrennung die gleiche Wärmemenge
erzeugen, bei einer zugeordneten Wellenlänge in Wechselwirkung mit einer elektro-
magnetischen Strahlung treten. Hierdurch ist durch wellenlängen-aufgelöstes Mes-
sen und einer wellenlängen-abhängigen Gewichtung der Wechselwirkungsgrade
dieser Schwingungen die Berechnung des Brennwertes $H_{v,b}$ des Gases möglich, oh-
ne daß eine Identifizierung einzelner Gaskomponenten erforderlich ist. Es wird dort
darüber hinaus eine Vorrichtung zur Durchführung eines derartigen Verfahrens vor-
geschlagen, die auf die spezifischen Erfordernisse des Meßverfahrens abgestimmt
ist und eine gewichtete Aufsummierung der Wechselwirkungsgrade ermöglicht. Mit
diesem Verfahren kann zwar der Brennwert $H_{v,b}$ eines Gasgemisches unter Be-
triebsbedingungen ermittelt werden, die anderen zur Gasqualitätsmessung benötig-
ten Größen lassen sich jedoch meßtechnisch hiermit nicht erfassen.

Nach dem heutigen Stand der Technik gibt es kein, zumal kein einheitliches Verfah-
ren, das unter Betriebsbedingungen die maßgeblichen Größen volumetrischer Norm-
Brennwert $H_{v,n}$, Norm-Dichte ρ_n und Kompressibilitäts-Zahl K ermittelt.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Verfahren und Vorrichtungen für
die Bestimmung der Gasqualität vorzuschlagen, bei dem die maßgeblichen Größen
volumetrischer Norm-Brennwert $H_{v,n}$, Normdichte ρ_n und Kompressibilitätszahl K an-
hand einer spektroskopischen Erfassung der Gasbeschaffenheit sowie entsprechen-
den Auswertungen bestimmt werden können.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe ergibt sich bezüglich der Verfahren aus den kennzeichnenden Merkmalen der Ansprüche 1 bzw. 8 in Zusammenwirken mit den Merkmalen des zugehörigen Oberbegriffes. Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe ergibt sich bezüglich der Vorrichtungen aus den kennzeichnenden Merkmalen der Ansprüche 12 bzw. 23 in Zusammenwirken mit den Merkmalen des zugehörigen Oberbegriffes. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den jeweiligen Unteransprüchen.

Die Erfindung betrifft ein erstes Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Bestimmung der Gasqualität eines Probengases, insbesondere eines Brenngases, ausgehend von einem unter Betriebsbedingungen mittels infrarotspektroskopischer Meßverfahren bestimmten Spektrums des Probengases vorgenommen wird. Hierbei wird in erfindungsgemäßer Weise die Gasqualität des Probengases dadurch bestimmt, daß in einem ersten Verfahrensschritt aus dem aufgenommenen Spektrum die Stoffmengenanteile x_i der einzelnen Komponenten des Probengases im Betriebszustand bestimmt werden, daraufhin Vorgabewerte für Kompressibilitätszahl K und Realgasfaktor Z_n zur Berechnung der gesuchten Kompressibilitätszahl K vorgegeben werden und dann aus gemessenen Betriebsgrößen des Probengases sowie den Stoffmengenanteilen x_i und stoffspezifischen Größen, wie etwa den Brennwerten pro Molekularart der Komponenten und den entsprechenden Molekülmassen, und unter Einbeziehung der Vorgabewerte für Kompressibilitätszahl K und Realgasfaktor Z_n die benötigten Eingangsgrößen für die Bestimmung der Kompressibilitätszahl K bestimmt werden. Diese Eingangsgrößen werden dazu benutzt, mittels Standard-Berechnungsverfahren die Kompressibilitätszahl K zu berechnen. In einem weiteren Verfahrensschritt wird eine iterative Berechnung durch iterative Neuberechnung der Eingangsgrößen mit dem ermittelten Wert für die Kompressibilitätszahl K solange durchgeführt, bis der Wert der Kompressibilitätszahl K konvergiert. Daraus kann der volumetrische Normbrennwert $H_{v,n}$ und die Normdichte ρ_n berechnet werden. Im Falle des Konvergierens liegen dann die benötigten Größen Kompressibilitätszahl K , Normbrennwert $H_{v,n}$ und Normdichte ρ_n zur Bestimmung der Gasqualität eines Probengases unmittelbar vor und können entsprechend z.B. zur Berechnung des Energieinhaltes des transportierten Gases genutzt werden. Bei jeder Iteration wird daher der gerade ermittelte Wert der Kompressibilitätszahl K wieder in die Gleichungen zur

Berechnung der Eingangsgrößen des Standard-Berechnungsverfahrens eingesetzt und ein neuer Iterationsschritt durchgeführt. Anhand dieses Verfahrens läßt sich aus der Bestimmung der Stoffmengenanteile x_i aus dem aufgenommenen Spektrum sowie durch das Iterationsverfahren mit Hilfe der Vorgabewerte für Kompressibilitätszahl K und den Realgasfaktor Z_n nach einer entsprechenden Anzahl von Iterationsschritten der tatsächlich in dem Probengas vorliegende Wert für die Kompressibilitätszahl K und daraus dann die Werte für Normbrennwert $H_{v,n}$ und Normdichte ρ_n mit hinreichender Genauigkeit bestimmen. Hierbei wird die Kompressibilitätszahl K aus den spektroskopisch meßbaren Größen im Betriebszustand sowie den Startwerten für die Kompressibilitätszahl K und den Realgasfaktor Z_n ermittelt und die Realgasberechnungen selbst anhand von Standard-Berechnungsverfahren vorgenommen werden und diese Berechnungsverfahren selbst in der Regel wiederum Iterationsverfahren sind. Es liegt also eine zweistufige Iteration vor, bei der in einem ersten Iterationsschritt mit den Vorgabewerten für Kompressibilitätszahl K und Realgasfaktor Z_n und den Eingangsgrößen des Standard-Berechnungsverfahrens mittels Iterationsverfahren die Kompressibilitätszahl K berechnet wird und bei Nichtkonvergenz die Kompressibilitätszahl K und die daraus wiederum ermittelbaren Größen nach einer Neuberechnung der Eingangsgrößen des Standard-Berechnungsverfahrens wiederum als Eingangswerte für eine neue Iterationsschleife eingesetzt werden. Neben der Konvergenz der Kompressibilitätszahl K kann auch die Konvergenz von Normbrennwert $H_{v,n}$ und Normdichte ρ_n überprüft werden. Diese Vorgehensweise hat den besonderen Vorteil, daß aus den im Betriebszustand meßbaren Größen des Probengases sowie dem aus dem Betriebszustand ermittelten Spektrum unmittelbar die Normwerte des Probengases bestimmt werden können, ohne daß das Probengas sonst notwendigen, aufwendigen Behandlungen unterzogen werden muß, um es auf Normbedingungen zu bringen.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung wird als Standard-Berechnungsverfahren für die Bestimmung der Kompressibilitätszahl K das Iterationsverfahren AGA8-92DC genutzt, das als international einheitliches Berechnungsverfahren in der ISO 12213/2 festgelegt ist. Als wesentliche Eingangsgrößen für dieses Verfahren AGA8-92DC werden hier die molaren Stoffmengen der infrarotaktiven Komponenten sowie die molare Stoffmenge von Stickstoff N_2 benutzt.

In einer anderen vorteilhaften Ausgestaltung wird als Standard-Berechnungsverfahren das Iterationsverfahren GERG88 benutzt, das in dem DVGW-Arbeitsblatt 486 festgelegt und ausführlich beschrieben ist. Dieses Iterationsverfahren läßt ebenfalls die Bestimmung der Kompressibilitätszahl K zu, wobei als Eingangsgrößen aus den molaren Stoffmengen der infrarotaktiven Komponenten der Normbrennwert $H_{v,n}$, die Normdichte ρ_n und die Konzentration von CO_2 berechnet werden kann.

In besonders vorteilhafter Ausgestaltung wird die Ermittlung der Stoffmengenanteile x_i der infrarotaktiven Komponenten des Probengases im Betriebszustand aus dem aufgenommenen Spektrum mittels eines Verfahrens nach der sog. Multivariaten Analyse (MVA) vorgenommen, die in dem Bericht des Gas Research Institute GRI-93/0083 „Optical BTU Sensor Development“ ausführlich beschrieben ist. Anhand dieses Verfahrens zur Multivariaten Analyse (MVA) werden aus unter Betriebsbedingungen aufgenommenen Spektren des Probengases die einzelnen Stoffmengenanteile der infrarotaktiven Bestandteile ermittelt und stehen daher für die Berechnung der Kompressibilitätszahl K zur Verfügung.

In vorteilhafter Ausgestaltung werden die Vorgabewerte für die Kompressibilitätszahl K und den Realgasfaktor Z_n aus einem Kennfeld entnommen, das den Einfluß des Betriebsdruckes p_b und der Betriebstemperatur T_b für eine bekannte, dem Probengas ähnliche Gaszusammensetzung wiedergibt. Hierbei wird von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß der Betriebsdruck p_b einen großen Einfluß, die Betriebstemperatur T_b sowie die tatsächliche Gaszusammensetzung, insbesondere für übliche Brenngaszusammensetzungen, nur geringen Einfluß auf die Werte für den Realgasfaktor Z_n haben. Daher kann anhand von vorher einmal bestimmten Kennfeldern für dem Probengas ähnliche Gaszusammensetzungen, in denen die Abhängigkeit von Druck und Temperatur aufgetragen sind, mit guter erster Näherung für den im Probengas vorliegenden Betriebsdruck p_b sowie die Betriebstemperatur T_b ein Startwert für die iterative Berechnung nach dem Standard-Berechnungsverfahren entnommen werden, der mit recht guter Genauigkeit schon nach wenigen Iterationsschritten gegen die tatsächliche Kompressibilitätszahl K konvergiert.

Es ist weiterhin besonders vorteilhaft, daß direkt aus dem aufgenommenen Spektrum die Stoffmengen der einzelnen brennbaren Komponenten des Probengases im

Betriebszustand und die Stoffmenge des Stickstoffes N_2 an dem Probengas als Funktion der Stoffmengen der infrarotaktiven Komponenten des Probengases ermittelt werden. Hierbei geht als zusätzliche Information außerdem der Druck des Probengases, der auch die Stoffmenge des Stickstoffes berücksichtigt, in die Berechnung ein.

In weiterer Ausgestaltung kann die Stoffmenge des Stickstoffes N_2 an dem Probengas sich mit den Stoffmengen der infrarotaktiven Komponenten des Probengases zum Gesamtvolumen des Probengases ergänzen, wobei weitere Stoffe, wie z.B. Sauerstoff O_2 , Wasserstoff H_2 und Wasser z.B. in typischen Brenngasen nur in geringen Spuren auftreten und daher in der Regel vernachlässigt werden können.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Bestimmung der Gasqualität eines Probengases, insbesondere eines Brenngases, ausgehend von einem unter Betriebsbedingungen mittels infrarotspektroskopischer Meßverfahren bestimmten Spektrums des Probengases.

Dieses Verfahren wird dadurch in erfindungsgemäßer Weise weiterentwickelt, daß in einem ersten Verfahrensschritt Vorgabewerte für Kompressibilitätszahl K und Realgasfaktor Z_n zur Berechnung der gesuchten Kompressibilitätszahl K vorgegeben werden, in einem weiteren Verfahrensschritt aus dem in Zustand des Probengases unproblematisch ermittelbaren Betriebsdruck p_b und der Betriebstemperatur T_b des Probengases sowie dem Betriebsbrennwert $H_{v,b}$ und der Betriebsdichte ρ_b Eingangsgrößen für die Bestimmung der Kompressibilitätszahl K berechnet werden, wobei als weitere Eingangsgröße die molare Stoffmenge von CO_2 aus einer weiteren Absorptionsbande des ermittelten Spektrums bestimmt wird. Hierbei werden sowohl der Betriebsbrennwert $H_{v,b}$ als auch die Betriebsdichte ρ_b direkt aus dem Spektrum bestimmt, wobei gleichzeitig aus dem gleichen Spektrum die weitere Absorptionsbande für die Stoffmenge von CO_2 ermittelt werden kann. Mit diesen Eingangsgrößen wird dann in einem weiteren Verfahrensschritt nach dem Iterationsverfahren GERG88 die Kompressibilitätszahl K berechnet. Anhand der Ergebnisse des Iterationsverfahrens GERG88 wird dann untersucht, ob der Wert für die Kompressibilitätszahl K konvergiert und dann daraus der volumetrische Normbrennwert $H_{v,n}$, die

Normdichte p_n und der Stoffmengenanteil x_{CO_2} berechnet. Ist ein Konvergieren festzustellen, so können als Ergebnisse des erfindungsgemäßen Verfahrens die ermittelte Kompressibilitätszahl K sowie die daraus berechneten Werte für Normbrennwert $H_{v,n}$ und Normdichte p_n und x_{CO_2} direkt weiter verwendet werden. Ist ein Konvergieren noch nicht festzustellen, so wird eine iterative Neuberechnung der Eingangsgrößen des Standard-Berechnungsverfahrens mit dem zuvor ermittelten Wert der Kompressibilitätszahl K solange durchgeführt, bis ein Konvergieren der ermittelten Kompressibilitätszahl K und ggf. von Normbrennwert $H_{v,n}$ und Normdichte p_n und x_{CO_2} festzustellen ist. Bei jeder Iteration wird daher der gerade ermittelte Wert der Kompressibilitätszahl K wieder in die Gleichungen zur Berechnung der Eingangsgrößen des Standard-Berechnungsverfahrens eingesetzt und ein neuer Iterationsschritt durchgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf, daß auch ohne Kenntnis der genauen Stoffmengen der einzelnen in einem Probengas enthaltenen Bestandteile die gewünschten Zielgrößen im Normzustand allein aus den spektroskopischen Größen im Betriebszustand sowie den Startwerten für die Kompressibilitätszahl K und den Realgasfaktor Z_n bestimmt werden können, wobei ein zweistufiger Iterationsansatz, einmal mit der Iterationsberechnung der Kompressibilitätszahl K innerhalb des Verfahrens GERG88, zum anderen mit einer Iteration unter Neuberechnung der Eingangsgrößen für GERG88 mit der im vorherigen Schritt ermittelten Kompressibilitätszahl K bis zum Konvergieren der Ergebnisse für die Kompressibilitätszahl K und ggf. den daraus ermittelbaren volumetrischen Normbrennwert $H_{v,n}$ und die Normdichte p_n durchgeführt werden kann. Diese sogenannte direkte Spektralauswertung (DSA) ist für die Bestimmung des Betriebsbrennwertes $H_{v,b}$ aus dem Stand der Technik grundsätzlich bekannt, wobei die Berechnung der Betriebsdichte p_b sowie der Kompressibilitätszahl K ebenfalls allein aus dem aufgenommenen Spektrum bisher nicht bekannt war.

Besonders vorteilhaft ist es, daß der Betriebsbrennwert $H_{v,b}$ und die Betriebsdichte p_b mittels spektraler Gewichtungsfunktionen direkt aus dem ermittelten Spektrum des Probengases bestimmt werden können, wobei hierfür ausgenutzt wird, daß aus der Schwingungsfrequenz der Bindung der infrarotaktiven Gaskomponenten ihre spektrale Lage erkennbar ist und diese wiederum von der reduzierten Masse der Bin-

dungspartner abhängt. Damit enthält das Spektrum in seinem Betrag und seiner spektralen Verteilung bei geeigneter Auswertung auch Informationen zur Bestimmung der Betriebsdichte p_b des Gases.

In weiterer Ausgestaltung wird mit den spektralen Gewichtungsfunktionen der bewertete Einfluß der Stoffmengenanteile der einzelnen Komponenten des Probengases auf den Betriebsbrennwert $H_{v,b}$ und die Betriebsdichte p_b wiedergegeben. Hierbei müssen aufgrund der spektralen Gewichtungsfunktionen jedoch nicht die einzelnen Stoffmengenanteile ausdrücklich bestimmt werden, sondern der Einfluß dieser Stoffmengenanteile ist in den spektralen Gewichtungsfunktionen repräsentiert.

Ebenfalls ist es denkbar, daß die Vorgabewerte für die Kompressibilitätszahl K und den Realgasfaktor Z_n aus einem Kennfeld entnommen werden, das den Einfluß von Betriebsdruck p_b und Betriebstemperatur T_b für eine bekannte, dem Probengas ähnliche Gaszusammensetzung wiedergibt. Wie schon vorstehend für das Verfahren nach Anspruch 1 ausgeführt, lassen sich hiermit in erster Näherung recht gute Startwerte für die Kompressibilitätszahl K und den Realgasfaktor Z_n ermitteln, die schnell zu einer Konvergenz auch dieses erfindungsgemäßen Verfahrens beitragen.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine photometrische Vorrichtung zur Bestimmung des Transmissionsspektrums eines Probengases, insbesondere zur Durchführung eines der Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 8.

Die Erfindung geht aus von einer eine Meßstrahlung erzeugenden Strahlungsquelle, wobei die Meßstrahlung eine Probenzelle zur Aufnahme des Probengases durchtritt und nach Durchtreten einer Modulationseinheit zum Modulieren der Meßstrahlung in einen Strahlungsempfänger eintritt, der elektrische Meßsignale entsprechend der einfallenden Intensität der Meßstrahlung erzeugt und an eine elektronische Einheit weiterleitet, die aus den Meßsignalen ein Transmissionsspektrum ermittelt, wobei die Modulationseinheit eine spektrale Schalteinheit aufweist. In erfindungsgemäßer Weise ist die eine Meßstrahlung erzeugende Strahlungsquelle mit der Probenzelle und die Probenzelle mit der spektralen Schalteinheit über mindestens je eine lichtleitende Einrichtung verbunden. Hierdurch wird eine von freien Luftstrecken in der Vorrich-

tung bzw. nahe der Probenzelle und in diesen freien Luftstrecken auftretende Fremdeinflüsse nicht beeinträchtigte Leitung der Meßstrahlung erzielbar.

Ebenfalls kann zwischen einerseits der Meßstrahlung erzeugenden Strahlungsquelle und der spektralen Schalteinheit sowie der Probenzelle eine räumliche Trennung vorgesehen sein, die mit der lichtleitenden Einrichtung überbrückbar ist. Hierdurch wird erreicht, daß die eigentliche Meßeinrichtung von der ggf. schwer zugänglichen oder einer Verschmutzung oder sonstigen schädlichen Einflüssen unterworfenen Ankopplung an z.B. die das Probengas führende Leitung entfernt angeordnet werden kann. Ebenfalls wird die technische Realisierung der Vorrichtung weiter vereinfacht.

In einer Weiterbildung ist es denkbar, daß im Bereich der räumlichen Trennung zwischen einerseits Meßstrahlung erzeugender Strahlungsquelle und spektraler Schalteinheit sowie der Probenzelle eine explosionsgeschützende Barriere vorgesehen ist. Dies kann beispielsweise in Bereichen von Wichtigkeit sein, in denen ein besonderes Bedürfnis nach einem Brandschutz oder Explosionsschutz besteht.

Eine weitere Ausgestaltung sieht vor, daß die spektrale Schalteinheit optische Filter aufweist, mit denen Bereiche des Transmissionsspektrums ausgefiltert und dem oder den zugehörigen Strahlungsempfängern zugeleitet werden. Hierdurch wird eine gezielte Ermittlung des Spektrums mit geringem apparativen Aufwand und geringeren Anforderungen an die Auswertung der ermittelten Daten möglich. Besonders einfach ist die Auswertung, wenn in einer Weiterbildung die optischen Filter und ihre Filterbereiche derart gewählt sind, daß sie direkt Spektrenbereiche zur Auswertung mit einem Verfahren der direkten Spektralauswertung (DSA) aufnehmen. Beispielsweise könnte die spektrale Schalteinheit je einen Filter mindestens für CH₄, höhere CH-Verbindungen, CO₂ und ein Referenzgas aufweisen.

In vorteilhafter Weise kann dabei für jeden zu filternden Spektralbereich je ein optischer Filter und ein zugehöriger Strahlungsempfänger vorgesehen sein. Ebenfalls ist es denkbar, daß für jeden zu filternden Spektralbereich je ein optischer Filter vorgesehen ist, der in einem bezogen auf den Strahlungsempfänger relativbeweglichen

Filterträger angeordnet ist. Hierdurch werden die Kosten für teure Strahlungsempfänger weiter reduziert.

Von besonderem Vorteil für die Betriebssicherheit der Vorrichtung ist es, wenn zur Abgleichung des optischen Systems der Vorrichtung ein spektroskopisch inaktives Inertgas, vorzugsweise Stickstoff N_2 , in die Probenzelle einleitbar ist. Ebenfalls kann zur Überprüfung der Meßwerte der Vorrichtung ein definiertes Kalibriergas in die Probenzelle einleitbar sein. Durch jede dieser Maßnahmen kann der Langzeitbetrieb der erfindungsgemäßen Vorrichtung besser abgesichert werden, ohne daß sich Langzeit-Veränderungen an der Vorrichtung in fehlerhaften Meßwerten ausdrücken. Hierbei können z.B. die Messungen zum Abgleichen des optischen Systems und/oder Kalibrieren der Meßwerte in vorgebbaren Zeitintervallen durchführbar sein.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine gattungsgemäße photometrische Vorrichtung zur Bestimmung des Transmissionsspektrums eines Probengases, insbesondere zur Durchführung eines der Verfahren nach Anspruch 1 bzw. Anspruch 8.

Eine derartige gattungsgemäße Vorrichtung wird dadurch weitergebildet, daß die spektrale Schalteinheit eine Chopperanordnung aufweist, die aufgrund ihres selektiven Durchlaßverhaltens nur bestimmte Spektralbereiche des durch das Probengas erzeugten Spektrums in der Meßstrahlung zu dem Strahlungsempfänger durchläßt. Hierbei kann in weiterer Ausgestaltung die Chopperanordnung ein derartiges Durchlaßverhalten aufweisen, daß die durchgelassenen Spektralbereiche insbesondere zur weiteren Auswertung mittels Verfahren der direkten Spektralauswertung (DSA) geeignet sind. Durch die Chopperanordnung wird in vereinfachender Weise nur derjenige Teil des gesamten Spektrum ausgemessen, der für die Bestimmung der Gasqualität z. B. eines Probengases typischer Zusammensetzung überhaupt von Interesse ist und dabei mit einfachen mechanischen Mitteln eine genaue Selektion dieser Spektrenbereiche erreicht. Auch ist eine derartige Chopperanordnung einfach aufzubauen und mechanisch stabil und unempfindlich.

In einer ersten Ausgestaltung weist die Chopperanordnung eine rotierende Blende mit freien Sektorelementen auf, die Bereiche der Meßstrahlung gegenüber dem Strahlungsempfänger freigeben, die festlegbaren Spektrenbereichen in der Meß-

strahlung entsprechen. Hierdurch werden durch entsprechende Zuordnung der Sektorelemente die Spektrbereiche festgelegt, die vorteilhafterweise sequentiell von dem Strahlungsempfänger bei der Rotation der Blende erfaßt werden sollen und bei der die Freigabe der Bereiche der Meßstrahlung sequentiell für einzelne Spektralbereiche erfolgt.

In einer alternativen Ausführungsform kann die Chopperanordnung eine Blende mit einer spiralförmigen Öffnung aufweisen, bei der die Freigabe der Wellenlängenbereiche der Meßstrahlung kontinuierlich über das ganze Spektrum erfolgt. Hierdurch können auch Zusammensetzungen von Probengasen bestimmt werden, deren Spektren über weite Bereiche erfaßt werden müssen, auch erreicht man hierdurch eine größere Flexibilität bei der Auswertung der Spektren.

Von besonderem Vorteil ist es, wenn die durch die Chopperanordnung jeweils durchgelassene Wellenlänge der Meßstrahlung durch Erfassung der Drehstellung einer Blende ermittelbar ist. Dies kann auf einfache Weise z.B. durch einen Drehgeber realisiert werden, der mechanisch einfach aufgebaut, kostengünstig und robust ist und eine sichere Synchronisation der Spektrenerfassung mit der jeweiligen Wellenlänge erlaubt.

In einer weiteren denkbaren Ausgestaltung weist die Chopperanordnung zwei alternierend die Meßstrahlung freigebende Sektorelementgruppen auf, wobei ein erster optischer Wellenleiter die durch die Sektorelemente der ersten Sektorelementgruppe freigegebene Meßstrahlung in die Probenzelle und nach dem Durchgang durch die Probenzelle zu dem Strahlungsempfänger und ein zweiter optischer Wellenleiter die durch die Sektorelemente der zweiten Sektorelementgruppe freigegebene Meßstrahlung direkt zu dem Strahlungsempfänger leitet. Bei der hier vornehmlich zugrunde liegenden Anwendung werden sehr hohe Anforderungen an die Langzeitstabilität der Vorrichtung gegen Signaldrift gestellt. Die folgenden drei Faktoren tragen dabei zu einer Drift des Signals bei: Fluktuation in der Lichtleistung der Strahlungsquelle, Fluktuation der Empfindlichkeit des Strahlungsempfängers (beide z. B. infolge von Alterungsprozessen), sowie Fluktuation der CO₂-Konzentration in der Umgebungsluft, die ein instabiles CO₂-Untergrundspektrum zur Folge hat. Der CO₂-Gehalt in der Umgebungsluft und somit auch im offenen Strahlengang einer Vorrichtung

variiert z.B. durch Anwesenheit von Personen in der Umgebung. Alle drei Einflüsse werden kompensiert durch den hier vorgeschlagenen Zweistrahl-Aufbau der Vorrichtung, bei dem ein ständiger Vergleich des Signals mit einem Referenzsignal erfolgen kann. Durch die Sektorelemente der Sektorelementgruppen wird die jeweils
5 freigegebene Meßstrahlung desjenigen optischen Wellenleiters, der direkt zu dem Strahlungsempfänger geleitet wird, als Referenz zum Eliminieren des Einflusses von in der Umgebung der Probenzelle und/oder der Vorrichtung vorhandenen CO₂ Veränderungen der Strahlungsquelle und/oder des Strahlungsempfängers genutzt. Neben der Elimination des Einflusses des CO₂ in der Umgebung können auf diese
10 Weise auch Veränderungen der Strahlungsquelle und/oder des Strahlungsempfängers eliminiert werden, die sich z.B. durch Alterungserscheinungen oder Verschmutzungen einstellen können.

Hierbei kann in einer ersten Ausgestaltung die durch die Sektorelemente der Sektorelementgruppen jeweils freigegebene Meßstrahlung über ersten und zweiten optischen Wellenleiter in einem oder mehreren Filtern oder einem dispersiven Element,
15 vorzugsweise einem Gitter-Monochromator, zusammengeführt sein.

Es ist von besonderem Vorteil, wenn der Strahlungsempfänger die aus einem oder mehreren Filtern oder dem dispersiven Element austretende, durch die Sektorelemente der Sektorelementgruppen jeweils freigegebene Meßstrahlung beider optischen Wellenleiter erfaßt.
20

In einer weiteren Ausgestaltung ist es denkbar, daß die durch die Sektorelemente der Sektorelementgruppen jeweils freigegebene Meßstrahlung über ersten und zweiten optischen Wellenleiter dem Eingang des einen oder der mehreren Filter oder dem dispersiven Element zugeführt sind, wobei an der Chopperanordnung ebenfalls
25 vorhandene weitere Sektorelementgruppen die aus dem einen oder den mehreren Filtern oder dem dispersivem Element austretende Meßstrahlung alternierend auf den Strahlungsempfänger aufschalten. Hierdurch kann mit einer mechanisch einfach aufgebauten Anordnung der Sektorelementgruppen auf der Blende eine sichere Synchronisation der Modulationen sichergestellt werden. Hierbei ist eine weitere Variante dadurch denkbar, daß die Chopperanordnung sowohl die Auswahl der Wellen-
30

lenlängen für das Spektrum als auch das alternierende Umschalten der Meßstrecke zwischen den Wellenleitern vornimmt.

Ebenfalls ist es in weiterer Ausgestaltung denkbar, daß die durch die Sektorelemente der Sektorelementgruppen jeweils freigegebene Meßstrahlung über ersten und zweiten optischen Wellenleiter in einem Y-Faserkoppler zusammengeführt sind, der die Meßstrahlung des ersten und des zweiten optischen Wellenleiters dem einen oder den mehreren Filtern oder dem dispersiven Element zuführt. Dies erlaubt eine besonders einfache Gestaltung des Filters und des dispersiven Elements und der Zusammenführung der geteilten Strahlen.

In weiterer Ausgestaltung ist es auch denkbar, die Probenzelle mit einem infrarot-inaktiven Gas, vorzugsweise z. B. Stickstoff N_2 , spülbar ist, um eine Nullmessung zum Ausgleich von Verschmutzungen oder dgl. der optischen Einrichtungen der Vorrichtung durchzuführen. Hierbei kann mit dieser mit Gas definierter und bekannter Eigenschaften gefüllten Probenzelle erfaßt werden, ob Abweichungen zu dem Ausgangszustand vorliegen und diese Abweichungen für weitere Messungen dann entsprechend berücksichtigt werden.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, daß die Probenzelle einen optischen Hohlwellenleiter beinhaltet, in den das Probengas einleitbar ist. Hierbei sind als Vorteile zu nennen, daß die Probenzelle sich als Hohlwellenleiter sehr einfach und ohne zusätzliche Optiken an die zu- und abführenden Wellenleiter ankopeln läßt. Der Aufbau ist wesentlich kompakter als bei einem frei geführten Parallelstrahl. Von weiterem Vorteil ist es insbesondere, daß die wirksame Weglänge der Meßstrahlung durch die Probenzelle beim Durchtritt durch die einen Hohlwellenleiter aufweisende Probenzelle durch Vielfachreflektion an den verspiegelten Innenwänden des Hohlwellenleiters gegenüber konventionellen Probenzellen vergrößert ist.

Insbesondere für den Einbau derartiger Hohlwellenleiter ist von Vorteil, daß die Querschnittsabmessungen des Hohlwellenleiters im wesentlichen gleich oder wenig größer als die Querschnittsabmessungen des optischen Wellenleiters einstellbar sind, um ohne zusätzliche Optiken ankoppelbar zu sein. Auch kann der Hohlwellenleiter unmittelbar mit dem optischen Wellenleiter verbindbar sein.

Die Erfindung sieht ebenfalls vor, daß zur Einkopplung der Meßstrahlung in eine Probenzelle an der Probenzelle Linsen mit radialen Brechzahlgradienten, sog. GRIND-Linsen, vorsehbar sind. In der atmosphärischen Luft sind Gase wie CO₂ und Wasserdampf enthalten, die durch ihre Fluktuation die Gasmessung in der Probenzelle stören könnten; es muß daher vermieden werden, daß die Meßstrahlung durch freie optische Wege mit Umgebungsluft geführt wird, wobei bei einer konventionellen Probenzelle jedoch ebenso freie Wegstrecken in der Faseroptik auftreten, die durch die Verwendung der GRIND-Linsen vermieden werden können.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, daß die in der photometrischen Vorrichtung verwendete Meßstrahlung in Amplitude und/oder Wellenlänge moduliert ist. Hierbei kann in weiterer Ausgestaltung die Strahlungsquelle selbst Einrichtungen zur Modulation der Meßstrahlung aufweisen, ebenfalls ist es denkbar, daß die Meßstrahlung nach Verlassen der Strahlungsquelle eine zusätzliche Modulationseinheit durchtritt, die die Meßstrahlung dann moduliert. Eine derartige spektrale Modulation ist dem Fachmann an sich bekannt und kann beispielsweise durch optische Gitter, ein optisches Prisma, optische Filter, Prismen oder Gitter in Kombination mit Choppereinheiten oder dgl. vorgenommen werden, wobei von besonderem Vorteil ist, wenn die Modulation so durchgeführt wird, daß sich als Ausgangsgrößen die direkten Spektrenbereiche ergeben, die zur Auswertung mit einem Verfahren der direkten Spektralauswertung (DDSA) eignen. In Bezug auf diese gezielte Auswahl bestimmter Spektrenbereiche wird auf die vorstehend beschriebenen vorteilhaften Ausgestaltungen verwiesen.

Einen besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren sowie der erfindungsgemäßen Vorrichtungen zeigt die Zeichnung.

Es zeigen:

- Figur 1 - eine typische Verteilung innerhalb eines Spektrums für verschiedene der in Erdgasen vorhandenen Bestandteile,
- Figur 2a - Grundsätzlicher Ablauf der zweistufigen Iterationsverfahren gemäß Anspruch 1,

- Figur 2b - Grundsätzlicher Ablauf des zweistufigen Iterationsverfahren gemäß Anspruch 8,
- Figur 3 - einen grundsätzlichen Aufbau einer photometrischen Vorrichtung aus den Stand der Technik,
- 5 Figur 4 - eine erfindungsgemäße Vorrichtung nach Anspruch 12, die über Lichtwellenleiter an eine Probenzelle angekoppelt ist und anhand von Filtern die Spektren bestimmt,
- Figur 5 - eine erste erfindungsgemäße Vorrichtung nach Anspruch 23, bei der zur Wellenlängenselektion eine Chopperanordnung mit einer Sektor-
- 10 elementblende vorgesehen ist,
- Figur 6 - eine zweite erfindungsgemäße Vorrichtung nach Anspruch 23, bei der zur Wellenlängenselektion eine Chopperanordnung mit einer Spiralblende vorgesehen ist,
- Figur 7 - eine weitere erfindungsgemäße Vorrichtung nach Anspruch 23 nach
- 15 dem Referenzstrahlprinzip gemäß Anspruch 29,
- Figur 8 - eine Ausgestaltung der Vorrichtung gemäß Figur 7 mit Synchronisation über die Chopperanordnung selbst,
- Figur 9 - eine Ausbildung der Probenzelle als Hohlwellenleiter,
- Figur 10 - eine Anbindung der Probenzelle an einen Wellenleiter mit Hilfe von
- 20 GRIND-Linsen,
- Figur 11 - eine Ausgestaltung der Erfindung nach den Ansprüchen 41 bis 43 mit einer Modulation der Meßstrahlung.

In der Figur 1 ist dargestellt, welche Verteilung sich innerhalb eines Spektrums für verschiedene der in Erdgasen vorhandenen Bestandteile ergibt.

25 Erdgas, wie es typischerweise in Europa verteilt wird, besteht im wesentlichen aus den Komponenten Methan, Ethan, Propan, Butan, Pentan und höheren Kohlenwas-

serstoffen sowie Kohlendioxid und Stickstoff. Nach DIN 51857 gelten als erdgasähnliche Gemische solche, deren Stoffmengenanteile die folgenden Bedingungen erfüllen:

$X(\text{CH}_4) \geq 0.5$
$X(\text{N}_2) \leq 0.3$
$X(\text{CO}_2) \leq 0.15$
$X(\text{C}_2\text{H}_6) \leq 0.15$
$\sum x_i$ über alle anderen Komponenten ≤ 0.05

Tabelle 3: Grenzwerte für erdgasähnliche Gemische nach DIN 51857

Die restlichen Komponenten sind vor allem höhere Kohlenwasserstoffe mit Stoffmengenanteilen von etwa 10^{-3} , weitere Stoffe wie O_2 , H_2 , Wasser und andere treten in den typischen Erdgasen in Spuren auf, die eine Messung mit der geforderten Genauigkeit nicht stören. Mit Ausnahme des Stickstoffs sind somit alle wesentlichen Komponenten erdgasähnlicher Gemische infrarotaktiv, d.h. sie absorbieren Strahlung im infraroten Spektralbereich und lassen sich so nachweisen.

Die Extinktionskoeffizienten der wesentlichen Gaskomponenten sind in Figur 1 dargestellt; während die Komponenten Methan und CO_2 in bestimmten Spektralbereichen isoliert stehen, überlappen sich die höheren Kohlenwasserstoffe spektral sehr stark. Die Figur 1 zeigt außerdem typische Spektralbereiche für die Auswertung der einzelnen Komponenten (CH_4 , CO_2) bzw. Komponentengruppen (C_2H_6 und höhere Kohlenwasserstoffe).

Nach dem Beer-Lambert'schen Gesetz tragen die infrarotaktiven Komponenten zur Extinktion im Infrarotspektrum des Gases entsprechend ihrer Teilchendichte im optischen Meßvolumen bei. Aus dem Spektrum lassen sich somit für eine unbekannte Gasprobe die volumetrischen Stoffmengenkonzentrationen der infrarotaktiven Substanzen unter den Meß- bzw. Betriebsbedingungen ermitteln.

Zur Bestimmung des volumetrischen Brennwertes unter Betriebsbedingungen sind diese Informationen ausreichend, da der „unsichtbare“ Stickstoff nicht zum Brennwert beiträgt. Nach dem Stand der Technik werden hierfür zwei Verfahren beschrieben: Bei dem ersten Verfahren (DVGW-Arbeitsblatt 486) erfolgt eine Analyse des

Gasgemisches bezüglich seiner Zusammensetzung aus einzelnen Komponenten. Dabei werden aus den Spektren mittels des mathematischen Verfahrens der Multivariaten Analyse (MVA) die Stoffmengen der einzelnen brennbaren Komponenten bestimmt und der Betriebsbrennwert als entsprechend gewichtete Summe berechnet.

5 Beim zweiten Verfahren (Direkte Spektralanalyse DSA) (ISO 12213-2:1997(E)) werden nicht einzelne Komponenten identifiziert, sondern durch Faltung mit einer speziellen Spektralfunktion wird der Betriebsbrennwert direkt aus dem Spektrum berechnet.

10 In der Praxis erwartet man von der Gasbeschaffenheitsmessung nicht nur den Brennwert $H_{v,b}$ unter Betriebsbedingungen, sondern den Brennwert $H_{v,n}$ unter Normbedingungen sowie die Normdichte ρ_n und die Kompressibilitätszahl K . Zur Berechnung dieser Größen ist die Kenntnis des Stickstoffanteiles im Gas notwendig, dieser läßt sich aber aus dem Infrarotspektrum nicht direkt gewinnen.

15 Die hier vorgestellten Verfahren ermöglichen eine Bestimmung der maßgeblichen Gasgrößen aus dem Infrarotspektrum ohne explizite Kenntnis des Stickstoffanteils. Dabei wird der Stickstoffbeitrag als Funktion der anderen spektroskopisch meßbaren Komponenten ausgedrückt; als zusätzliche Information geht außerdem der Druck des Gases, der auch den Stickstoffanteil berücksichtigt, in die Darstellung mit ein. Grundlage ist dabei die Gasgleichung des realen Gases mit dem Druck p , dem Volumen V , dem Realgasfaktor Z als Funktion des Zustandes (p,T) und der Gaszusammensetzung x_i , der Summe aller Moleküle N , dem Boltzmannfaktor k_B und der Temperatur T .

$$p V = Z(p,T,x_i) N k_B T$$

25 Damit ergeben sich die mathematischen Darstellungen der gesuchten Größen für ein erstes Verfahren nach Anspruch 1 zur Bestimmung der Kompressibilitätszahl K in den folgenden Gleichungen. Diese Darstellungen enthalten jedoch die gesuchte Kompressibilitätszahl K sowie den unbekannten Realgasfaktor $Z_n = Z(p_n, T_n)$ des unbekannten Gases unter Normbedingungen.

Die Berechnung erfolgt durch einen in Figur 2 näher erläuterten zweistufigen Iterationsansatz, bei dem geeignete Startwerte für K und Z_n gewählt werden. Zur Bestimmung der Kompressibilitätszahl K wird entweder das Verfahren GERG88 (DVGW-Arbeitsblatt 486) oder das Verfahren AGA-92DC (ISO 12213-2:1997(E)) verwendet.

- 5 Die entsprechenden Eingangswerte der beiden Iterationsverfahren werden aus der Spektralanalyse der Gase mit den geeignet gewählten Startwerten für Z_n und K berechnet.

- Die Eingangsgrößen für das Standard-Berechnungsverfahren AGA8-92DC werden mit den volumetrischen Stoffmengenkonzentrationen der infrarotaktiven Komponenten und den Startwerten für K und Z_n wie folgt dargestellt:

$$x_i = \frac{k_b T_b}{p_b V_n} K Z_n N_i$$

$$x_{N_2} = 1 - \frac{k_b T_b}{p_b V_b} K Z_n \sum_i N_i$$

Dabei bezeichnen die x_i die Stoffmengenanteile der infrarotaktiven Komponenten und x_{N_2} den Stoffmengenanteil von Stickstoff.

- 15 Die Eingangsgrößen für das alternative Standard-Berechnungsverfahren GERG88 werden aus den volumetrischen Stoffmengenkonzentrationen der infrarotaktiven Komponenten berechnet und mit den Startwerten für K und Z_n wie folgt dargestellt:

$$H_{v,n} = \frac{p_n T_b}{p_b T_n} K \sum_i H_{m,i} N_i$$

$$\rho_n = \frac{p_n T_b}{V_b p_b T_n} K \sum (m_i - m_{N_2}) N_i + \frac{p_n m_{N_2}}{T_n K B Z_n}$$

20

$$x_{CO_2} = \frac{k_b T_b}{p_b V_b} K Z_n N_{CO_2}$$

mit Brennwerten $H_{m,i}$ pro Molekül der Komponente i und den entsprechenden Molekülmassen m_i , der Molekülmasse von Stickstoff m_{N_2} und der Zahl der CO_2 -Moleküle N_{CO_2} im Meßvolumen.

Eine Multivariate Analyse (MVA), wie sie in der Literatur (DVGW-Arbeitsblatt 486) beschrieben wird, liefert die volumetrischen Stoffmengen der Gaskomponenten im Betriebszustand. Das hier vorgestellte Verfahren nach Anspruch 1 beschreibt, wie außerdem mit diesen Daten der Normbrennwert $H_{v,n}$, die Normdichte ρ_n sowie die Kompressibilitätszahl K ermittelt werden können.

Nach dem Verfahren nach Anspruch 8 lassen sich dagegen mittels spektraler Gewichtungsfunktion die Spektren direkt ohne detaillierte Auflösung der einzelnen Gaskomponenten auswerten. Die Bestimmung des Betriebsbrennwertes $H_{v,b}$ nach diesem Verfahren wird in der Patentanmeldung 198 38 301.0 beschrieben. Die volumetrische Stoffmenge von CO_2 unter Betriebsbedingungen kann als separate Absorptionsbande nach üblichen spektroskopischen Verfahren ausgewertet werden.

Ein wesentlicher Bestandteil des hier vorgestellten Verfahrens nach Anspruch 8 ist die spektrale Messung der Betriebsdichte ρ_b , dabei kommt ebenso die Faltung des Spektrums mit einer Spektralfunktion zum Einsatz. Der physikalische Hintergrund des Verfahrens hierbei ist, daß jede Bindung der infrarotaktiven Gaskomponenten zur Extinktion beiträgt und so die Masse der Bindungspartner im Spektrum repräsentiert. Die Schwingungsfrequenz der Bindung und damit ihre spektrale Lage hängt von der reduzierten Masse der Bindungspartner ab. Damit enthält das Spektrum in seinem Betrag und seiner spektralen Verteilung bei geeigneter Auswertung Informationen zur Bestimmung der Dichte des Gases.

Die Eingangsgrößen für das hier verwendete Standard-Berechnungsverfahren GERG88 ergeben sich dabei aus der direkten Auswertung der Spektren und mit den Startwerten für K und Z_n :

$$H_{v,n} = \frac{\rho_n T_b}{\rho_b T_n} K H_{v,b}$$

$$\rho_{v,n} = \frac{\rho_n T_b}{\rho_b T_n} K \rho_{v,b}$$

$$x_{CO_2} = \frac{k_s T_b}{\rho_b V_b} K Z_n N_{CO_2}$$

In den Figuren 2a und 2b sind die Abläufe des zweistufigen Iterationsverfahrens gemäß den vorstehenden Gleichungen noch einmal genauer veranschaulicht. In der Figur 2a ist der prinzipielle Ablauf der Berechnung nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 mit den beiden alternativen Iterationsverfahren AGA8-92DC und GERG88 dargestellt, die von den Ergebnissen der Multivariaten Analyse (MVA) anhand des ermittelten Spektrums ausgehen. In der Figur 2b ist hingegen der prinzipielle Ablauf der Berechnung nach dem Verfahren gemäß Anspruch 8 dargestellt, das von den Ergebnissen der Direkten Spektralauswertung (DAS) ausgeht und dann das Iterationsverfahren GERG88 nutzt.

Bei den Verfahren gemäß Figur 2a wird nach der Bestimmung der direkt mit üblichen Mitteln meßbaren Größen des Probengases wie Druck p_b und Temperatur T_b im Betriebszustand sowie der Auswertung des Spektrums mittels der Multivariaten Analyse (MVA) ein erster Ansatz für die Werte von K und Z_n gemacht, der am einfachsten aus einem Kennfeld entnommen werden kann, das den Einfluß von Betriebsdruck p_b und Betriebstemperatur T_b für eine bekannte, dem Probengas ähnliche Gaszusammensetzung wiedergibt. Mit diesen Größen werden dann erstmalig je nach gewähltem Standard-Berechnungsverfahren (AGA8-92DC oder GERG88) die entsprechenden Eingangsgrößen des jeweiligen Standard-Berechnungsverfahrens berechnet und diese dann in dem jeweiligen Iterationsverfahren des Standard-Berechnungsverfahrens benutzt. Als Ergebnis ergibt sich ein Wert für die Kompressibilitätszahl K sowie die sich daraus berechnenden Größen Normbrennwert $H_{v,n}$ und Normdichte ρ_n . Konvergieren die Kompressibilitätszahl K , ggf. auch Normbrennwert $H_{v,n}$ und Normdichte ρ_n , gegen einen Endwert, so ist die Berechnung der gesuchten Größen beendet, denn diese liegen nun unmittelbar vor bzw. können anhand des berechneten Wertes für die Kompressibilitätszahl K ihrerseits berechnet werden. Kann man hingegen keine Konvergenz feststellen, so wird das Ergebnis der Kompressibilitätszahl K wieder in die Eingangsgrößen des Standard-Berechnungsverfahrens einge-

setzt und mit diesen geänderten Eingangsgrößen die Iteration erneut gestartet und nach Durchlaufen der Verfahrensschritte erneut auf Konvergieren untersucht. Hierbei kann neben der Konvergenz des Wertes der Kompressibilitätszahl K , wie dies in den Figuren 2a und 2b dargestellt ist, zusätzlich auch die Konvergenz der aus der Kompressibilitätszahl K ermittelbaren Größen, z.B. Normbrennwert $H_{v,n}$ und Normdichte ρ_n untersucht und als weiteres Abbruchkriterium der Iteration genutzt werden.

Bei dem Verfahren gemäß Figur 2b wird nach der Bestimmung der direkt mit üblichen Mitteln meßbaren Größen des Probengases wie Druck p_b und Temperatur T_b im Betriebszustand sowie der Auswertung des Spektrums mittels der Direkten Spektralauswertung (DAS) ein erster Ansatz für die Werte von K und Z_n gemacht, der am einfachsten aus einem Kennfeld entnommen werden kann, das den Einfluß von Betriebsdruck p_b und Betriebstemperatur T_b für eine bekannte, dem Probengas ähnliche Gaszusammensetzung wiedergibt. Mit diesen Größen werden dann erstmalig nach Standard-Berechnungsverfahren GERG88 die entsprechenden Eingangsgrößen des Standard-Berechnungsverfahrens berechnet und in dem Iterationsverfahren benutzt. Als Ergebnis ergibt sich ein Wert für die Kompressibilitätszahl K sowie die sich daraus berechnenden Größen Normbrennwert $H_{v,n}$ und Normdichte ρ_n . Konvergieren die Kompressibilitätszahl K , ggf. auch Normbrennwert $H_{v,n}$ und Normdichte ρ_n , gegen einen Endwert, so ist die Berechnung der gesuchten Größen beendet, denn diese liegen nun unmittelbar vor bzw. können anhand des berechneten Wertes für die Kompressibilitätszahl K ihrerseits berechnet werden. Kann man hingegen keine Konvergenz feststellen, so wird das Ergebnis der Kompressibilitätszahl K wieder in die Eingangsgrößen des Standard-Berechnungsverfahrens GERG88 eingesetzt und mit diesen geänderten Eingangsgrößen die Iteration erneut gestartet und nach Durchlaufen der Verfahrensschritte erneut auf Konvergieren untersucht. Hierbei kann neben der Konvergenz des Wertes der Kompressibilitätszahl K , wie dies in den Figuren 2a und 2b dargestellt ist, zusätzlich auch die Konvergenz der aus der Kompressibilitätszahl K ermittelbaren Größen, z.B. Normbrennwert $H_{v,n}$ und Normdichte ρ_n untersucht und als weiteres Abbruchkriterium der Iteration genutzt werden.

In den folgenden Figuren 4 bis 10 sind nun vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Vorrichtungen nach den Ansprüchen 12 und 23 beschrieben. Gleich-

che Sachnummern bezeichnen jeweils identische oder funktionsähnliche Einrichtungen, so daß in den Figuren 4 bis 10 im wesentlichen nur noch die Unterschiede in den jeweiligen Ausführungsformen dargestellt werden und ansonsten auf die jeweils vorstehende Beschreibung verwiesen sei.

- 5 Die in der Figur 3a dargestellte photometrische Vorrichtung nach dem Stand der Technik weist eine Strahlungsquelle 2 auf, die spektral breitbandige Strahlung 15 im maßgeblichen Spektralbereich, hier vornehmlich im Infrarot emittiert. Die Strahlung 15 wird durch das Probengas 1 geführt, das sich in einer mittels der Öffnungen 4, 5 beschickbaren Probenzelle 3, zum Beispiel in einer optischen Meßküvette befindet.
- 10 Die Strahlung 15 wird von dem Probengas 1 entsprechend seiner Stoffzusammensetzung wellenlängenselektiv absorbiert und die transmittierte Strahlung 16 einer Modulationseinheit 6 zugeführt, das eine spektrale Analyse der transmittierten Strahlung 16 durchführt. Hierzu kann, wie in der Figur 3 schematisch angedeutet, ein Prisma verwendet werden, bei dem die Strahlung 8 der verschiedenen Wellenlängen
- 15 in unterschiedlichen Richtungen austritt. Auch sind Gitteranordnungen oder dgl. üblich. Die selektive Detektion einer bestimmten Wellenlänge erfolgt durch Positionierung eines strahlungsempfindlichen Strahlungsempfängers 7 entlang der Verstellrichtung 14 in der entsprechenden Position der spektral aufgeweiteten Meßstrahlung 8 oder durch Drehung des Prismas. Eine Rechneinheit 10 zeichnet die mittels Si-
- 20 gnalen 9 übermittelte, detektierte Meßstrahlung 8 als Funktion der Wellenlänge auf und gewinnt so das Transmissionsspektrum gemäß Figur 3b des Probengases 1, das insbesondere nach den oben beschriebenen Verfahren bezüglich der gesuchten Gasgrößen ausgewertet werden kann. Neben der Signalverarbeitung dient die Rechneinheit 10 außerdem zur Steuerung der Strahlungsquelle 2 mittels Signalen
- 25 11, z.B. zur Modulation der Lichtstärke, sowie zur Steuerung der Wellenlängenselektion mittels Signalen 12 über die Prismenbewegung 17 oder mittels Signalen 13 über die Bewegung des Strahlungsempfängers. Die Vorrichtung gemäß Figur 3a liefert ein Transmissionsspektrum, wie beispielhaft in Figur 3b dargestellt, das nach den oben beschriebenen Verfahren durch MVA oder durch DSA ausgewertet und mittels
- 30 der oben beschriebenen Iterationsverfahren zu den gewünschten Normgrößen umgewertet wird.

In einer ersten denkbaren Ausführungsform der Erfindung nach Anspruch 12 und Figur 4 ist die Vorrichtung über Lichtwellenleiter 19 an die Probenzelle 3 angekoppelt und kann so im ex-freien Raum hinter einer Ex-Barriere 20 installiert werden, während sich die eigentliche Meßzelle nahe der Gasleitung 18 im Ex-Raum befindet. Zur Aufnahme eines Leerspektrums und somit der Offset-Transmission des optischen Systemes kann die Probenzelle 3 mit einem spektroskopisch inaktiven Inertgas 23, im Infrarot z. B. Stickstoff gefüllt werden. Alternativ kann die Probenzelle 3 außerdem mit einem Kalibriergas 24 zur Überprüfung der Meßwerte beaufschlagt werden. Leer- und Kalibriermessung erfolgen in geeignet gewählten Zeitintervallen und werden über einen Ventilblock 25 von der Rechneinheit 10 gesteuert. Diese Ausführungsform kann ebenso mit den anderen Ausführungen kombiniert werden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zeichnet gemäß Figur 4 kein spektral kontinuierlich aufgelöstes Spektrum auf, sondern verwendet zur Wellenlängenselektion optische Filter 21 (z. B. Interferenzfilter), die vor je einem Strahlungsempfänger 7 sitzen. Alternativ kann auch ein einzelner Strahlungsempfänger 7 verwendet werden, wobei die Filter 21 sequentiell z. B. durch ein Filterrad 45 in den Strahlengang einer Optik 22 gebracht werden. Die Filterbereiche werden z.B. so gewählt, daß sie die Spektralfunktion im oben beschriebenen DSA-Verfahren nachbilden und direkt die gesuchten Betriebsgrößen liefern. Die Umrechnung auf die Normgrößen erfolgt mittels der oben beschriebenen zweistufigen Iterationsverfahren. Eine besonders einfache Filterbestückung bestünde z.B. aus vier Filtern: je einer für CH₄, höhere CH, CO₂ und Referenzgas.

Die in der Figur 5 dargestellte erste Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung nach Anspruch 23 arbeitet in Kombination mit einem Prismen- oder Gitterspektrometer, wie auch in der Ausführungsform nach dem Stand der Technik gemäß Figur 3 vorgesehen. Die Wellenlängenselektion erfolgt dabei nicht durch Bewegung eines Prismas oder Gitters oder des Strahlungsempfängers 7, sondern durch eine in einer Chopperanordnung 28 vorgesehene Sektorblende 46. Diese Sektorblende 46 besitzt freie Sektoren 30, die sequentiell ausgesuchte Bereiche des Austrittsspalt^{es} des Gitters 47 oder dgl. und damit ausgesuchte Wellenlängenbereiche des Spektrums der Meßstrahlung 8 freigeben. Eine Abbildungsoptik 22 bildet die transmittierte

Meßstrahlung 8 auf einen Strahlungsempfänger 7 ab; aufgrund der spaltförmigen Geometrie bietet sich für die Abbildungsoptik 22 z.B. eine Zylinderlinse an. Mit der Information der Position der um die Drehrichtung 29 rotierenden Blende 46 und damit der Wellenlänge ermittelt die Rechneinheit 10 ein vereinfachtes Transmissionspektrum, das mit den oben beschriebenen Verfahren ausgewertet wird. Durch die Wahl der Lage und Breite der Sektoren 30 können Wellenlängenbereiche selektiert werden, die für die oben beschriebenen Auswerteverfahren, insbesondere für DSA, optimiert sind. Die Rechneinheit 10 steuert mit Signalen 27 ebenfalls die Drehbewegung der Blende 46.

Eine alternative Bauform der Chopperanordnung 28 nach Figur 5 ist in der Figur 6 dargestellt. Die Chopperanordnung 28 arbeitet entsprechend zur Sektorblende 46 der Figur 5, wobei jedoch nicht sequentiell feste Wellenlängenintervalle eingeblendet werden, sondern das Spektrum vielmehr kontinuierlich durch eine spiralförmig in der Blende 46 angeordnete Spaltöffnung 31 abgetastet wird. Der Vorteil ist dabei eine höhere Flexibilität bei der Auswertung der Spektren, allerdings ist die Meßzeit für jedes einzelne Wellenlängenintervall verkürzt und somit das Signal-Rauschen erhöht. Wie bei der Chopperanordnung 28 nach Figur 5 ermittelt die Rechneinheit 10 aus der Position der Blende 46 die jeweilig vorliegende Wellenlänge und nimmt somit ein Transmissionsspektrum für die obigen Auswerteverfahren MVA und DSA auf.

In der Figur 7 ist eine erweiterte Vorrichtung mit einer Chopperanordnung 28 dargestellt, bei der ein Referenzkanal durch einen optischen Wellenleiter 35 realisiert wird, der dafür sorgt, daß der offen in Umgebungsluft geführte optische Weg der Signale durch den Wellenleiter 34 und derjenige des Referenzstrahls durch den Wellenleiter 35 identisch sind, so daß z. B. das Untergrundspektrum des atmosphärischen CO₂ sowie Veränderungen von Strahlungsquelle und Strahlungsempfänger ideal unterdrückt werden kann. Der Wechsel zwischen den beiden Kanälen in den Wellenleitern 34, 35 erfolgt dabei durch eine entsprechende Chopperanordnung 28 zwischen Strahlungsquelle 7 und Einkopplung der Meßstrahlung 8 in die Wellenleiter 34, 35, der über unterschiedliche Sektorelementgruppen 36, 37 alternierend die Faserfasern der beiden Wellenleiter beleuchtet. Die Enden der beiden Kanäle der Wellenleiter 34, 35 sind dicht übereinander im Eintrittsspalt des Monochromators 32 ange-

ordnet, so daß beide Faserfacetten den gleichen Wellenlängenbereich abdecken und eine Verbreiterung des Spaltes und damit eine Verringerung der spektralen Auflösung nicht erforderlich ist. Die Abbildungen der beiden Faserfacetten im Austrittsspalt des Monochromators 32 liegen entsprechend ebenso übereinander und müssen im Strahlungsempfänger 7 vereinigt werden; dies erfolgt z. B. durch Wahl
5 eines Strahlungsempfängers 7 mit genügend großer Fläche, um beide Lichtflecken zu erfassen, oder durch eine leicht defokussierte Justage des Strahlungsempfängers 7. Die eigentliche Meßvorrichtung kann hierbei z.B. in einem Gehäuse 33 gekapselt gegenüber Umgebungsbedingungen eingebaut sein.

10 Eine weitere Variante der erfindungsgemäßen Vorrichtung zeigt die Figur 8. Bei dieser Ausführung übernimmt die Chopperanordnung 28 gleichzeitig zwei Funktionen: zum einen wird entsprechend den Ausführungen nach den Figuren 6 und 7 die Wellenlängenselektion mittels Segmentöffnungen 30 durchgeführt, zum anderen erfolgt die Umschaltung zwischen Signal- und Referenzkanal nach Figur 7 über entsprechende Segmentöffnungen 36, 37 im Randbereich derselben Blende 46. Der Vorteil
15 dieser Ausführung ist die kompakte und einfache Ausführung beider Funktionen mit nur einem Antrieb, außerdem ist automatisch die Synchronität der Wellenlängenmodulation mit der Modulation des Strahlenkanals gewährleistet. In der Darstellung der Figur 8 wird außerdem ein sogenannter Y-Faserkoppler 38 verwendet, um die
20 Strahlung von Referenzkanal und Signalkanal im Eingangsspalt des Monochromators 32 zu vereinen.

Die Figur 9 zeigt eine Ausbildung einer Probenzelle 3 in Form eines Hohlwellenleiters 39. Bei optischen Probenzellen 3 mit Ankopplung eines Wellenleiters 34 wird üblicherweise die Meßstrahlung 8, die aus dem Wellenleiter 34 austritt, durch eine
25 Optik kollimiert und als Parallelstrahl durch die Probenzelle 3 geführt, um anschließend mit einer weiteren Optik wieder in den Wellenleiter 34 fokussiert zu werden. In Figur 9 ist die Probenzelle 3 als optischer Hohlwellenleiter 39 realisiert. Ein optischer Hohlwellenleiter 39 ist im allgemeinen ein Röhrchen mit rundem Querschnitt und einer innen verspiegelten Wand, so daß die eingekoppelte Meßstrahlung 8 durch
30 Vielfachreflektion durch den Hohlwellenleiter 39 geführt wird. Die Dimensionierung des Querschnittes des Hohlwellenleiters 39 liegt vorzugsweise etwa in der Größen-

ordnung des Wellenleiters 34. Hierdurch werden zusätzliche Optiken zur Ankopplung von Wellenleiter 34 und Hohlwellenleiter 39 unnötig.

Die Ausführung der Probenzelle 3 als Hohlwellenleiter 39 hat dabei folgende Vorteile: Die Probenzelle 3 läßt sich als Hohlwellenleiter 39 sehr einfach und ohne zusätzliche Optiken an den zu- und abführenden Wellenleiter 34 ankoppeln. Der Aufbau ist wesentlich kompakter als bei einem frei geführten Parallelstrahl. Die effektive Weglänge der Meßstrecke und damit auch die Empfindlichkeit wird durch den Zick-Zack-Pfad erhöht. Da der Hohlwellenleiter 39 als Rohr ausgeführt ist, läßt er sich außerdem über Anschlüsse 4, 5 gut mit Gasleitungen 18 verbinden.

Eine weitere Anwendung dieser optischen Probenzelle 3 in Form eines Hohlwellenleiters 39 kann die optische Detektion für Gaschromatographen sein. Der Gasstrom, der aus der Kapillarsäule des Gaschromatographen austritt wird, direkt durch den Hohlwellenleiter 39 geführt und optisch vermessen.

Die Figur 10b zeigt eine weitere Verbesserung der Ankopplung des Wellenleiters 34 an die Probenzelle 3 mittels sog. GRIND-Linsen 43. In der atmosphärischen Luft sind Gase wie CO₂ und Wasserdampf enthalten, die durch ihre Fluktuation die Gasmessung in der Probenzelle 3 aus dem Stand der Technik gemäß Figur 10a stören könnten; es muß daher vermieden werden, daß die Meßstrahlung 8 durch freie optische Wege 40 mit Umgebungsluft geführt wird. Im Spektrometer wird dieser Effekt durch ein Zweistrahlkonzept kompensiert; in der Probenzelle 3 treten jedoch ebenso freie Wegstrecken 40 in der Faseroptik auf. Durch Verwendung von Linsen mit einem radialen Brechzahlgradienten, sogenannten GRIND-Linsen 43 gemäß Figur 10b kann die Kollimation und Fokussierung ohne freie optische Wege 40 erfolgen und so der Einfluß der Messung durch atmosphärische Luft unterdrückt werden.

In der Figur 11 ist eine Ausgestaltung der Erfindung mit Modulation der Meßstrahlung dargestellt, bei der jeweils auf bestimmte Spektralbereiche der digitalen Signalauswertung ausgelegte Filter 21, 21' und 21'' zugeordnete Strahlungsquellen 2, 2' und 2'' benachbart angeordnet sind und die Strahlung 15 vor Durchtreten des Probengases 1 durch eine Anordnung von Strahlungsteilern 48 der Strahlung 15 vereinigt werden. Hierbei sind die Filter 21, 21' und 21'' in ihrem Filterverhalten so aus-

gelegt sind, daß sie nur Spektralbereiche der von den Strahlungsquellen 2, 2' und 2'' emittierten Strahlung durchlassen, die zu den gewünschten Spektralbereichen für die digitale Signalauswertung gewünscht werden. Nach der Strahlvereinigung dieser drei Teilstrahlen mit Hilfe der Strahlungsteiler 48 durchtritt die Strahlung 15 eine nicht weiter dargestellte Probenzelle 3, in der Probengas 1 enthalten ist. Die nach dem Durchtreten der nicht dargestellten Probenzelle 3 dort austretende Meßstrahlung 8 wird in schon grundsätzlich bekannter Weise von einem Strahlungsempfänger 7 aufgefangen und in ebenfalls schon dargestellter Weise an die Rechneinheit 10 gemeldet. Diese Rechneinheit 10 steuert hierbei sowohl den Strahlungsempfänger 7 sowohl mittels Steuersignalen 13 als auch die Strahlungsquellen 2, 2' und 2'' mittels der Steuersignale 11, wobei sowohl die Strahlungsquellen 2, 2' und 2'' derart veränderbar sind, daß eine Modulation der Strahlungsquellen 2, 2' und 2'' in Amplitude und/oder Wellenlänge erfolgen kann. Ebenfalls ist es selbstverständlich denkbar, daß eine zusätzliche Modulationseinheit vorgesehen werden kann, die hier allerdings nicht weiter dargestellt ist, die die Meßstrahlung 8 selbst nach dem Verlassen der Strahlungsquellen 2, 2' und 2'' moduliert. Zur Stabilisierung der Messungen wird gemäß der Figur 11 ein weiterer Strahlengang, der aus den Strahlteilern 48 austretenden Teilstrahlen über Spiegel 47 und einen Strahlteiler 48' aufgebaut, der in einen Referenzdetektor 49 einfällt und dort zur Kompensation von unerwünschten Effekten genutzt werden kann. Auch der Referenzdetektor 49 ist über Steuersignale 11' mit der Rechneinheit 10 verbunden.

Die Figuren 4 bis 11 zeigen in einer sehr vereinfachten Darstellung einen geräte-technischen Grundaufbau einer Vorrichtung nach den Ansprüchen 12 bzw. 23. Hierbei beschränkt sich die Darstellung auf die wesentlichen Verfahrensabläufe und dazu notwendigen Gerätschaften. Es versteht sich von selbst, daß der Fachmann mit der erfindungsgemäßen Lehre entsprechend den Ansprüchen eine Vielzahl von Variationen und Anpassungen vornehmen kann, die ebenfalls vom Gegenstand der Erfindung umfaßt werden.

Sachnummernlist

	1	-	Probengas
	2, 2', 2''	-	Strahlungsquelle
	3	-	Probenzelle
5	4	-	Auslaß
	5	-	Einlaß
	6	-	Modulationseinheit
	7	-	Strahlungsempfänger
	8	-	Meßstrahlung
10	9	-	Meßsignale
	10	-	Rechnereinheit
	11	-	Steuersignale für Strahlungsquelle
	12	-	Steuersignale für Modulationseinheit
	13, 13'	-	Steuersignale für Strahlungsempfänger
15	14	-	Bewegungseinrichtung Strahlungsempfänger
	15	-	Strahlung vor Probenzelle
	16	-	Strahlung nach Probenzelle
	17	-	Schwingbewegungsrichtung
	18	-	Gasleitung
20	19	-	Lichtwellenleiter
	20	-	Ex-Barriere
	21	-	Interferenzfilter
	22	-	Abbildungsoptik
	23	-	Inertgas
25	24	-	Kalibriergas
	25	-	Ventilblock
	26	-	Ansteuerung Probennahme
	27	-	Steuersignale für Chopper
	28	-	Chopper
30	29	-	Drehrichtung Chopper

	30	-	Segmentöffnungen Chopper
	31	-	Spirale Chopper
	32	-	Monochromator
	33	-	Gehäuse
5	34	-	erster optischer Wellenleiter
	35	-	zweiter optischer Wellenleiter
	36	-	erste Sektorelementgruppe
	37	-	zweite Sektorelementgruppe
	38	-	Y-Faserkoppler
10	39	-	Hohlwellenleiter
	40	-	freie Wegstrecke
	41	-	Parallelstrahl
	42	-	sphärische Linse
	43	-	GRIND-Linse
15	44	-	direkte Ankopplung
	45	-	Filterträger
	46	-	Blende
	47	-	Spiegel
	48, 48'	-	Strahlteiler
20	49	-	Referenzdetektor

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der Gasqualität eines Probengases (1), insbesondere eines Brenngases, ausgehend von einem unter Betriebsbedingungen mittels infrarotspektroskopischer Meßverfahren bestimmten Spektrums des Probengases (1),

dadurch gekennzeichnet, daß

- aus dem Spektrum die Stoffmengenanteile x_i der Komponenten des Probengases (1) im Betriebszustand bestimmt werden,
- Vorgabewerte für Kompressibilitätszahl K und Realgasfaktor Z_n zur Berechnung der gesuchten Kompressibilitätszahl K vorgegeben werden,
- aus Betriebsgrößen des Probengases (1) sowie den Stoffmengenanteilen x_i und stoffspezifischen Größen und unter Einbeziehung der gewählten Vorgabewerte für Kompressibilitätszahl K und Realgasfaktor Z_n Eingangsgrößen für die Bestimmung der Kompressibilitätszahl K bestimmt werden,
- mit diesen Eingangsgrößen mittels Standard-Berechnungsverfahren die Kompressibilitätszahl K berechnet wird,
- eine iterative Berechnung durch iterative Neuberechnung der Eingangsgrößen mit dem ermittelten Wert für die Kompressibilitätszahl K solange durchgeführt wird, bis der Wert der Kompressibilitätszahl K konvergiert und dann daraus der volumetrische Normbrennwert $H_{v,n}$ und die Normdichte ρ_n berechnet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Standard-Berechnungsverfahren das Iterationsverfahren AGA8-92DC genutzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Standard-Berechnungsverfahren das Iterationsverfahren GERG88 genutzt wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Stoffmengenanteile x_i der infrarotaktiven Komponenten des Pro-

bengases (1) im Betriebszustand aus dem aufgenommenen Spektrum mittels Multivariater Analyse (MVA) ermittelt werden.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Vorgabewerte für Kompressibilitätszahl K und Realgasfaktor Z_n aus einem Kennfeld entnommen werden, das den Einfluß von Betriebsdruck p_b und Betriebstemperatur T_b für eine bekannte, dem Probengas (1) ähnliche Gaszusammensetzung wiedergibt.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** direkt aus dem Spektrum die Stoffmengen der infrarotaktiven Komponenten des Probengases im Betriebszustand und die Stoffmenge des Stickstoffes N_2 an dem Probengas (1) als Funktion der Stoffmengen der infrarotaktiven Komponenten des Probengases (1) ermittelt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Stoffmenge des Stickstoffes N_2 sich mit den Stoffmengen der infrarotaktiven Komponenten zum Gesamtvolumen des Probengases (1) ergänzt.

8. Verfahren zur Bestimmung der Gasqualität eines Probengases (1), insbesondere eines Brenngases, ausgehend von einem unter Betriebsbedingungen mittels infrarotspektroskopischer Meßverfahren bestimmten Spektrums des Probengases (1),

dadurch gekennzeichnet, daß

- Vorgabewerte für Kompressibilitätszahl K und Realgasfaktor Z_n zur Berechnung der gesuchten Kompressibilitätszahl K vorgegeben werden,
- aus Betriebsdruck p_b und Betriebstemperatur T_b des Probengases (1) mit den aus dem Spektrum direkt bestimmbareren Werten für Betriebsbrennwert $H_{v,b}$ und Betriebsdichte ρ_b Eingangsgrößen für die Bestimmung der Kompressibilitätszahl K berechnet werden,

- als weitere Eingangsgröße die molare Stoffmenge von CO_2 aus einer weiteren Absorptionsbande des Spektrums bestimmt wird,
 - mit diesen Eingangsgrößen nach dem Iterationsverfahren GERG88 die Kompressibilitätszahl K berechnet wird,
 - 5 - eine iterative Berechnung durch iterative Neuberechnung der Eingangsgrößen mit dem ermittelten Wert der Kompressibilitätszahl K solange durchgeführt wird, bis der Wert der Kompressibilitätszahl K konvergiert, und dann daraus der volumetrische Normbrennwert $H_{v,n}$ und die Normdichte ρ_n berechnet wird.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** Betriebsbrennwert $H_{v,b}$ und Betriebsdichte ρ_b mittels spektraler Gewichtungsfunktionen direkt aus dem Spektrum des Probengases (1) bestimmt werden.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** mit den spektralen Gewichtungsfunktionen der bewertete Einfluß der Stoffmengen der Komponenten des Probengases (1) auf den Betriebsbrennwert $H_{v,b}$ und die Betriebsdichte ρ_b wiedergegeben wird.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Vorgabewerte für Kompressibilitätszahl K und Realgasfaktor Z_n aus einem Kennfeld entnommen werden, das den Einfluß von Betriebsdruck p_b und Betriebstemperatur T_b für eine bekannte, dem Probengas (1) ähnliche Gaszusammensetzung wiedergibt.
- 25 12. Photometrische Vorrichtung zur Bestimmung des Transmissionsspektrums eines Probengases (1), insbesondere zur Durchführung eines der Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 8, aufweisend eine Meßstrahlung (8) erzeugende Strahlungsquelle (2), wobei die Meßstrahlung (8) eine Probenzelle (3) zur Aufnahme des Probengases (1) durchtritt und nach Durchtreten einer Modulationseinheit (6) zum Modulieren der Meßstrahlung (8) in mindestens einen Strahlungsempfänger (7) eintritt, der elektrische Meßsignale (9) entsprechend der einfallenden Intensität der Meßstrahlung (8) erzeugt und an eine elektroni-

sche Einheit (10) weiterleitet, die aus den Meßsignalen (9) ein Transmissionspektrum ermittelt, wobei die Modulationseinheit (6) eine spektrale Schalteinheit (45) aufweist,

dadurch gekennzeichnet, daß

5 die eine Meßstrahlung (8) erzeugende Strahlungsquelle (2) mit der Probenzelle (3) und die Probenzelle (3) mit der spektralen Schalteinheit (45) über mindestens je eine lichtleitende Einrichtung (19) verbunden ist.

13. Photometrische Vorrichtung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß**
10 zwischen einerseits der Meßstrahlung (8) erzeugenden Strahlungsquelle (2) und der spektralen Schalteinheit (45) sowie der Probenzelle (3) eine räumliche Trennung vorgesehen ist, die mit der lichtleitenden Einrichtung (19) überbrückbar ist.

14. Photometrische Vorrichtung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß**
15 in Bereich der räumlichen Trennung zwischen einerseits Meßstrahlung (8) erzeugender Strahlungsquelle (2) und spektraler Schalteinheit (45) sowie der Probenzelle (3) eine explosionsschützende Barriere (20) vorgesehen ist.

15. Photometrische Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** die spektrale Schalteinheit (45) optische Filter (21) aufweist, mit denen Bereiche des Transmissionsspektrums ausgefiltert und dem
20 oder den zugehörigen Strahlungsempfängern (7) zugeleitet werden.

16. Photometrische Vorrichtung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** für jeden zu filternden Spektralbereich je ein optischer Filter (21) und ein zugehöriger Strahlungsempfänger (7) vorgesehen ist.

17. Photometrische Vorrichtung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß**
25 für jeden zu filternden Spektralbereich je ein optischer Filter (21) vorgesehen ist, der in einem bezogen auf den Strahlungsempfänger (7) relativbeweglichen Filterträger (45) angeordnet ist.

18. Photometrische Vorrichtung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** die optischen Filter (21) und ihre Filterbereiche derart gewählt sind, daß sie direkt Spektrenbereiche zur Auswertung mit einem Verfahren der direkten Spektralauswertung (DSA) aufnehmen.
- 5 19. Photometrische Vorrichtung nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** die spektrale Schalteinheit (45) je einen Filter (21) mindestens für CH₄, höhere CH-Verbindungen, CO₂ und ein Referenzgas (24) aufweist.
- 10 20. Photometrische Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** zur Abgleichung des optischen Systems der Vorrichtung ein spektroskopisch inaktives Inertgas (23), vorzugsweise Stickstoff N₂, in die Probenzelle (3) einleitbar ist.
21. Photometrische Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** zur Überprüfung der Meßwerte der Vorrichtung ein definiertes Kalibriergas (24) in die Probenzelle (3) einleitbar ist.
- 15 22. Photometrische Vorrichtung nach einem der Ansprüche 20 oder 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Messungen zum Abgleichen des optischen Systems und/oder Kalibrieren der Meßwerte in vorgebbaren Zeitintervallen durchführbar sind.
- 20 23. Photometrische Vorrichtung zur Bestimmung des Transmissionsspektrums eines Probengases (1), insbesondere zur Durchführung eines der Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 8, aufweisend eine Meßstrahlung (8) erzeugende Strahlungsquelle (2), wobei die Meßstrahlung (8) eine Probenzelle (3) zur Aufnahme des Probengases (1) durchtritt und nach Durchtreten einer Modulationseinheit (6) zum Modulieren der Meßstrahlung (8) in mindestens einen Strahlungsempfänger (7) eintritt, der elektrische Meßsignale (9) entsprechend
25 der einfallenden Intensität der Meßstrahlung (8) erzeugt und an eine elektronische Einheit (10) weiterleitet, die aus den Meßsignalen (9) ein Transmissionsspektrum ermittelt, wobei die Modulationseinheit (6) eine spektrale Schalteinheit (46, 47) aufweist,

dadurch gekennzeichnet, daß

die spektrale Schalteinheit (46, 47) eine Chopperanordnung (28) aufweist, die aufgrund ihres selektiven Durchlaßverhaltens nur bestimmte Spektralbereiche des durch das Probengas (1) erzeugten Spektrums in der Meßstrahlung (8) zu dem Strahlungsempfänger (7) durchläßt.

24. Photometrische Vorrichtung gemäß Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Chopperanordnung (28) ein derartiges Durchlaßverhalten aufweist, daß die durchgelassenen Spektralbereiche zur weiteren Auswertung von Verfahren der direkten Spektralauswertung (DSA) geeignet sind.

25. Photometrische Vorrichtung gemäß Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Chopperanordnung (28) eine rotierende Blende (46) mit freien Sektorelementen (30, 31) aufweist, die Bereiche der Meßstrahlung (8) gegenüber dem Strahlungsempfänger (7) freigeben, die festlegbaren Spektralbereichen in der Meßstrahlung (8) entsprechen.

26. Photometrische Vorrichtung gemäß Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Chopperanordnung (28) eine Blende (46) mit freien Sektoren (30) aufweist, bei der die Freigabe der Wellenlängenbereiche der Meßstrahlung (8) sequentiell für einzelne Spektralbereiche erfolgt.

27. Photometrische Vorrichtung gemäß Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Chopperanordnung (28) eine Blende (46) mit einer spiralförmigen Öffnung (31) aufweist, bei der die Freigabe der Wellenlängenbereiche der Meßstrahlung (8) kontinuierlich über das ganze Spektrum erfolgt.

28. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 23 bis 27, **dadurch gekennzeichnet, daß** die durch die Chopperanordnung (28) jeweils durchgelassene Wellenlänge der Meßstrahlung (8) durch Erfassung der Drehstellung der Blende (46) ermittelbar ist.

29. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 23 bis 28, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Chopperanordnung (28) zwei alternierend die Meß-

strahlung (8) freigebende Sektorelementgruppen (36, 37) aufweist, wobei ein erster optischer Wellenleiter (34) die durch die Sektorelemente der ersten Sektorelementgruppe (36) freigegebene Meßstrahlung (8) in die Probenzelle (3) und nach dem Durchgang durch die Probenzelle (3) zu dem Strahlungsempfänger (7) und ein zweiter optischer Wellenleiter (35) die durch die Sektorelemente der zweiten Sektorelementgruppe (37) freigegebene Meßstrahlung (8) direkt zu dem Strahlungsempfänger (7) leitet.

30. Photometrische Vorrichtung gemäß Anspruch 29, **dadurch gekennzeichnet, daß** die durch die Sektorelemente der Sektorelementgruppen (36, 37) jeweils freigegebene Meßstrahlung (8) über ersten optischen Wellenleiter (34) und zweiten optischen Wellenleiter (35) in einem oder mehreren Filtern (21) oder einem dispersiven Element (6), vorzugsweise einem Monochromator (32), zusammengeführt sind.

31. Photometrische Vorrichtung gemäß Anspruch 30, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Strahlungsempfänger (7) die aus dem einen oder den mehreren Filtern oder dem dispersiven Element austretende, durch die Sektorelemente der Sektorelementgruppen (36, 37) jeweils freigegebene Meßstrahlung (8) beider optischer Wellenleiter (34, 35) erfaßt.

32. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 29 bis 31, **dadurch gekennzeichnet, daß** die durch die Sektorelemente der Sektorelementgruppen (36, 37) jeweils freigegebene Meßstrahlung (8) desjenigen optischen Wellenleiters (34), der direkt zu dem Strahlungsempfänger (7) geleitet wird, als Referenz zum Eliminieren des Einflusses von in der Umgebung der Probenzelle (3) und/oder der Vorrichtung vorhandenem CO₂, Veränderungen der Strahlungsquelle (2) und/oder des Strahlungsempfängers (7) nutzbar ist.

33. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 29 bis 32, **dadurch gekennzeichnet, daß** die durch die Sektorelemente (30, 31) jeweils freigegebene Meßstrahlung (8) über ersten und zweiten optischen Wellenleiter (34, 35) dem Eingang des einen oder der mehreren Filter (21) oder des dispersiven Elementes (6) zugeführt sind, wobei an der Chopperanordnung (28) ebenfalls

vorhandene weitere Sektorelementgruppen (36, 37) die aus dem einen oder den mehreren Filtern (21) oder dem dispersiven Element (6) austretende Meßstrahlung (8) alternierend auf den Strahlungsempfänger (7) aufschalten.

34. Photometrische Vorrichtung gemäß Anspruch 30 oder 33, **dadurch gekennzeichnet, daß** die durch die Sektorelemente (30, 31) jeweils freigegebene Meßstrahlung (8) über ersten und zweiten optischen Wellenleiter (34, 35) in einem Y-Faserkoppler (38) zusammengeführt sind, der die Meßstrahlung (8) des ersten und des zweiten optischen Wellenleiters (34, 35) dem einen oder den mehreren Filtern (21) oder dem dispersiven Element zuführt.

35. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 33 oder 34, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Chopperanordnung (28) sowohl die Auswahl der Wellenlängen für das Spektrum als auch das alternierende Umschalten der Meßstrecke zwischen den Wellenleitern (34, 35) vornimmt.

36. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 29 bis 35, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Probenzelle (3) mit einem infrarotinaktiven Gas, vorzugsweise Stickstoff N₂, spülbar ist, um eine Nullmessung zum Ausgleich von Verschmutzungen oder dgl. der optischen Einrichtungen (2, 7, 32) der Vorrichtung durchzuführen.

37. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Probenzelle (3) einen optischen Hohlwellenleiter (39) beinhaltet, in den das Probengas (1) einleitbar ist.

38. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 36 oder 37, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Querschnittsabmessungen des Hohlwellenleiters (39) im wesentlichen gleich oder wenig größer als die Querschnittsabmessungen des optischen Wellenleiters (34) sind.

39. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 36 bis 38, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Hohlwellenleiter (39) unmittelbar mit dem optischen Wellenleiter (34) verbindbar ist.

40. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** zur Einkopplung der Meßstrahlung (8) in eine Probenzelle (3) an der Probenzelle (3) Linsen mit radialen Brechzahlgradienten (43), sog. GRIND-Linsen, vorsehbar sind.

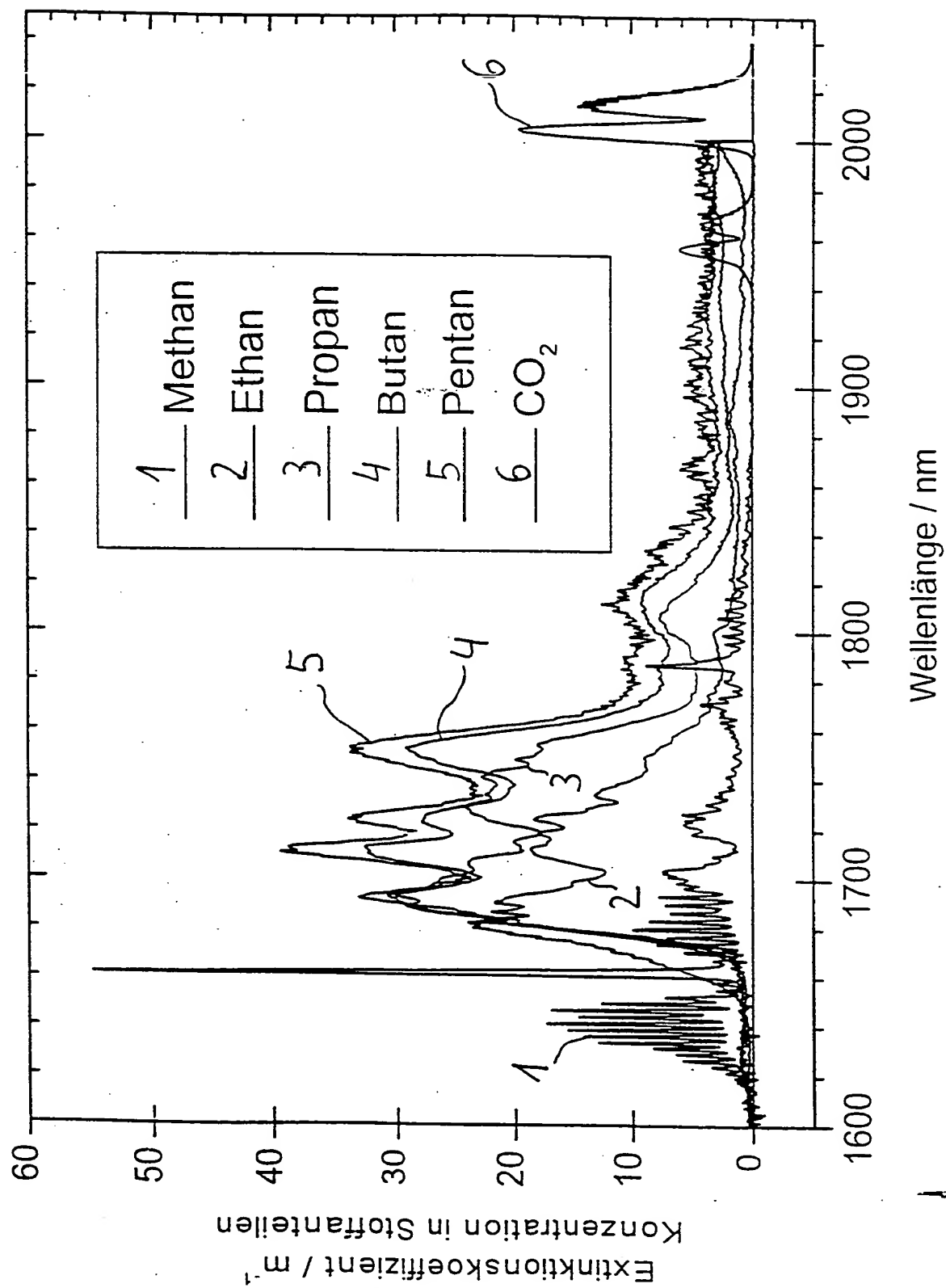
5 41. Photometrische Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 12 bis 40, **dadurch gekennzeichnet, daß**

die Meßstrahlung (8) in Amplitude und/oder Wellenlänge moduliert ist.

42. Photometrische Vorrichtung gemäß Anspruch 41, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Strahlungsquelle (2) selbst Einrichtungen zur Modulation der Meßstrahlung (8) aufweist.

10 43. Photometrische Vorrichtung gemäß Anspruch 41, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Meßstrahlung (8) nach Verlassen der Strahlungsquelle (2) eine zusätzliche Modulationseinheit durchtritt, die die Meßstrahlung (8) moduliert.

Spektren maßgeblicher Gaskomponenten bei 8 bar



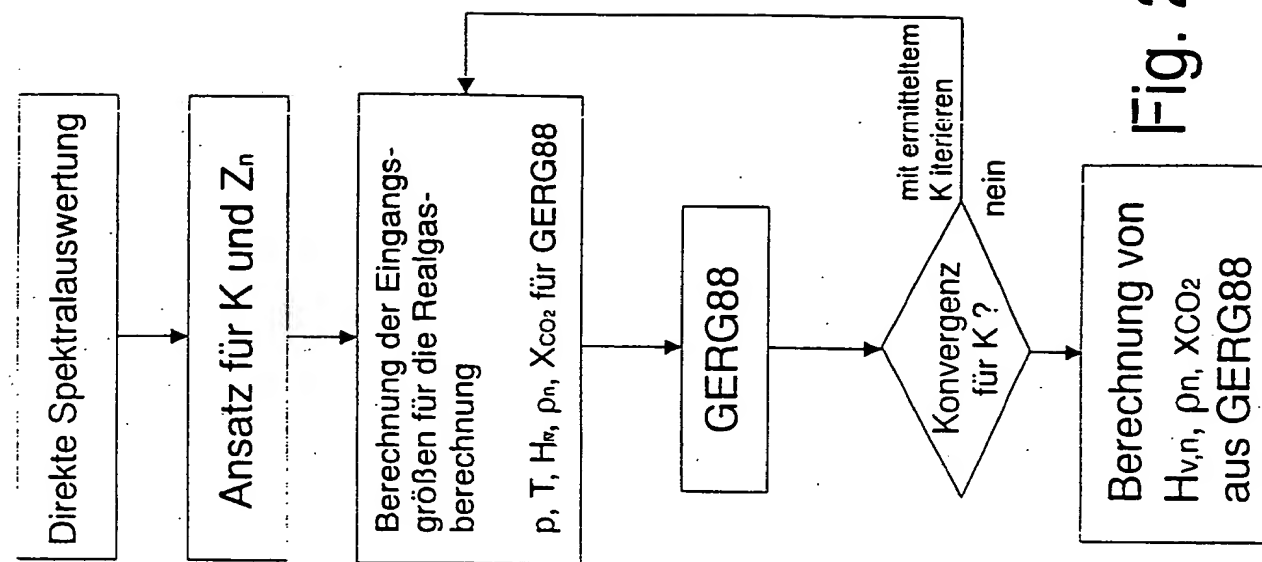


Fig. 2b

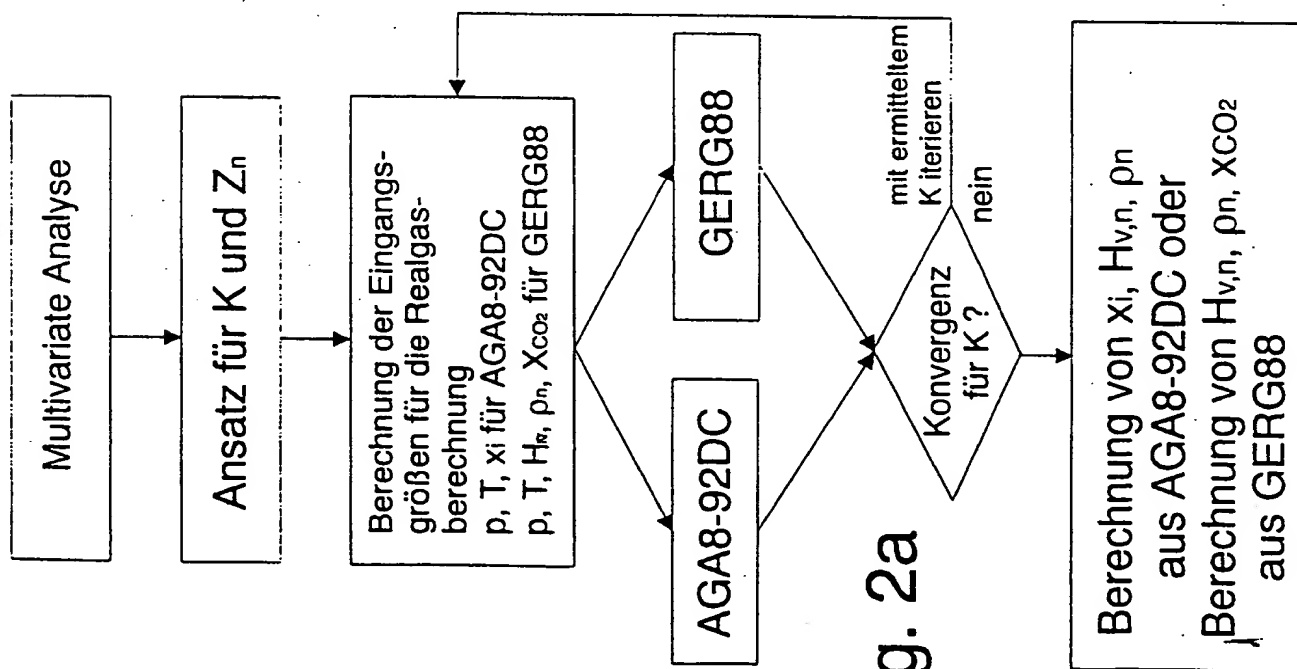


Fig. 2a

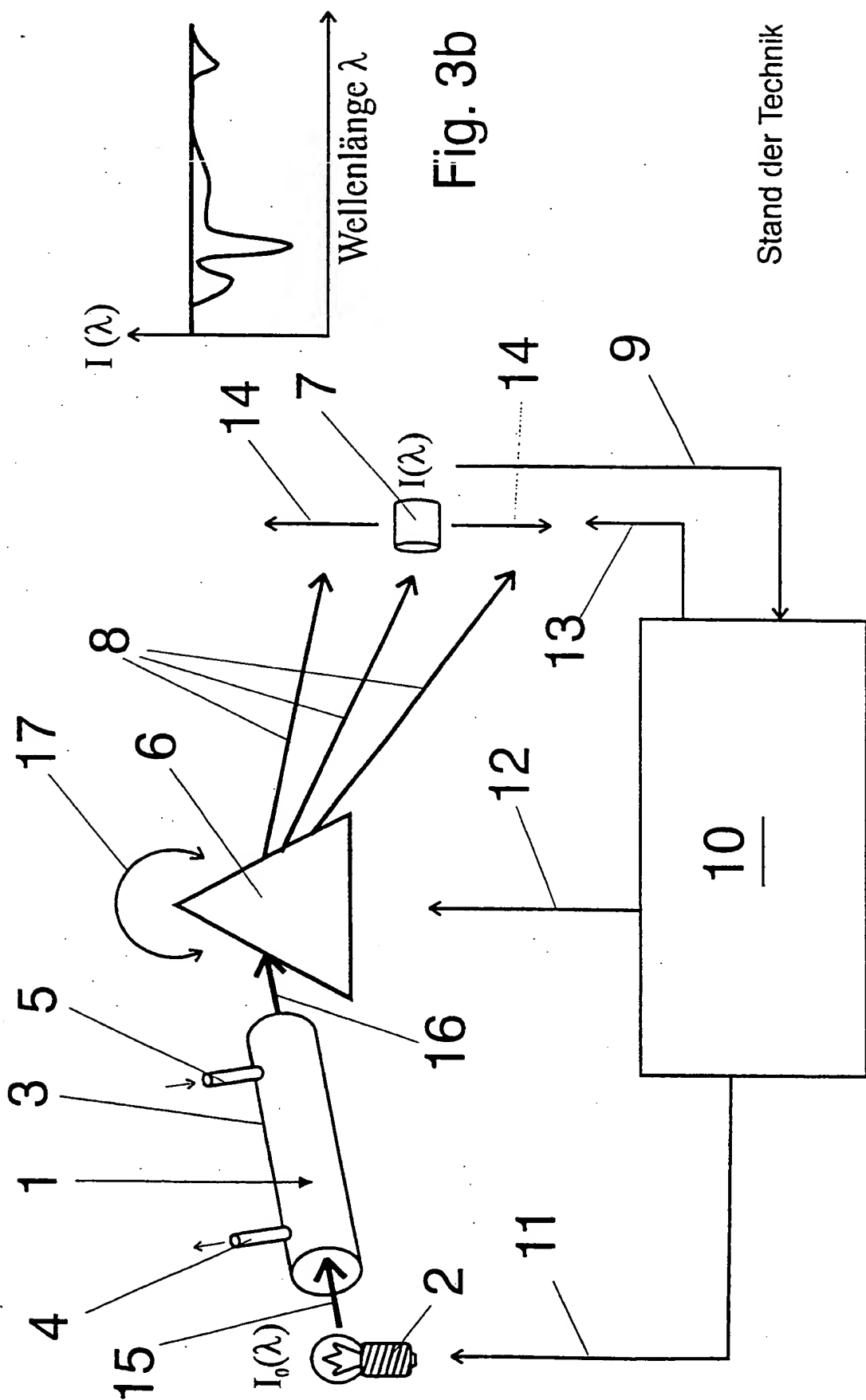


Fig. 3b

Fig. 3a

Stand der Technik

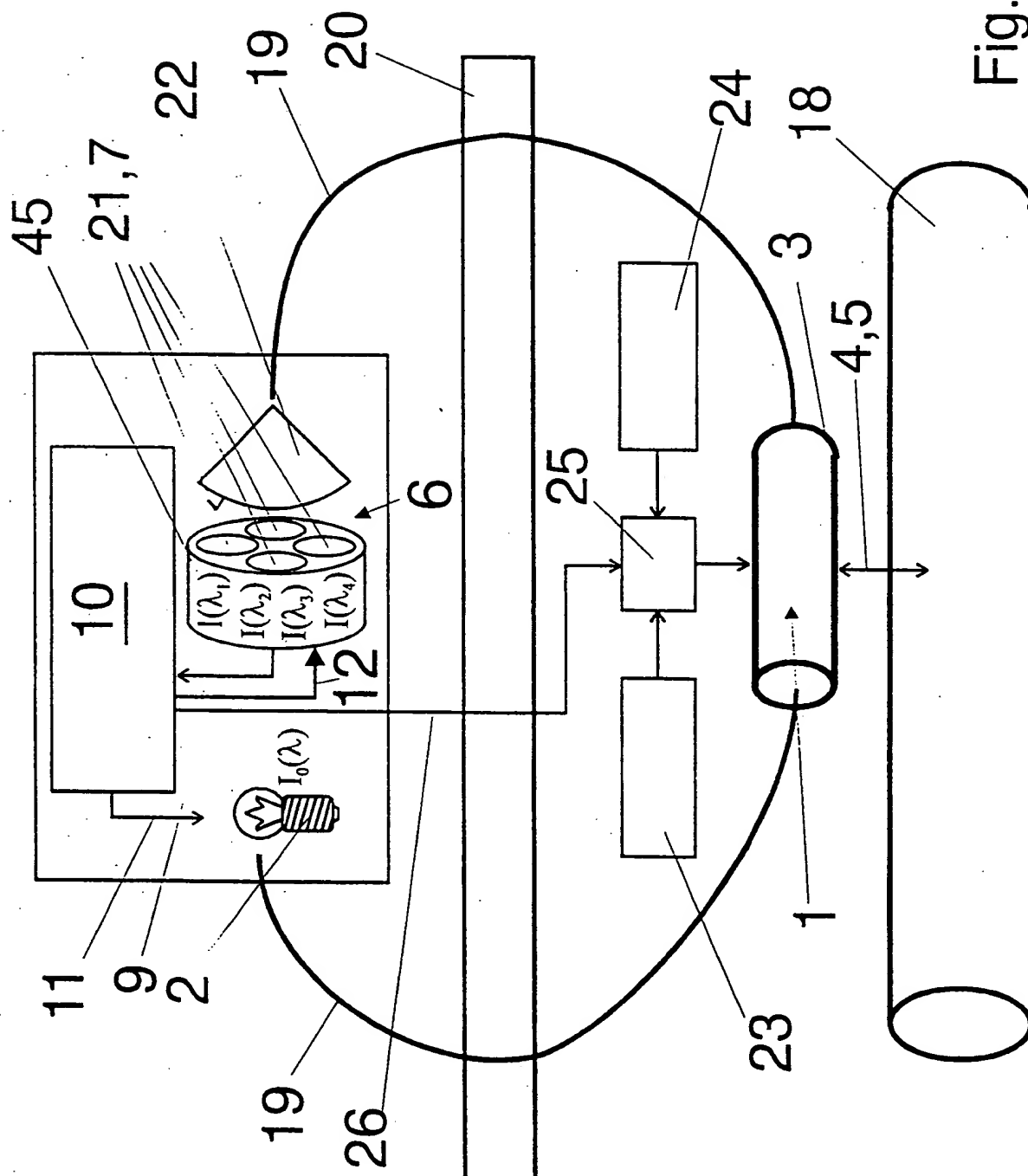


Fig. 4

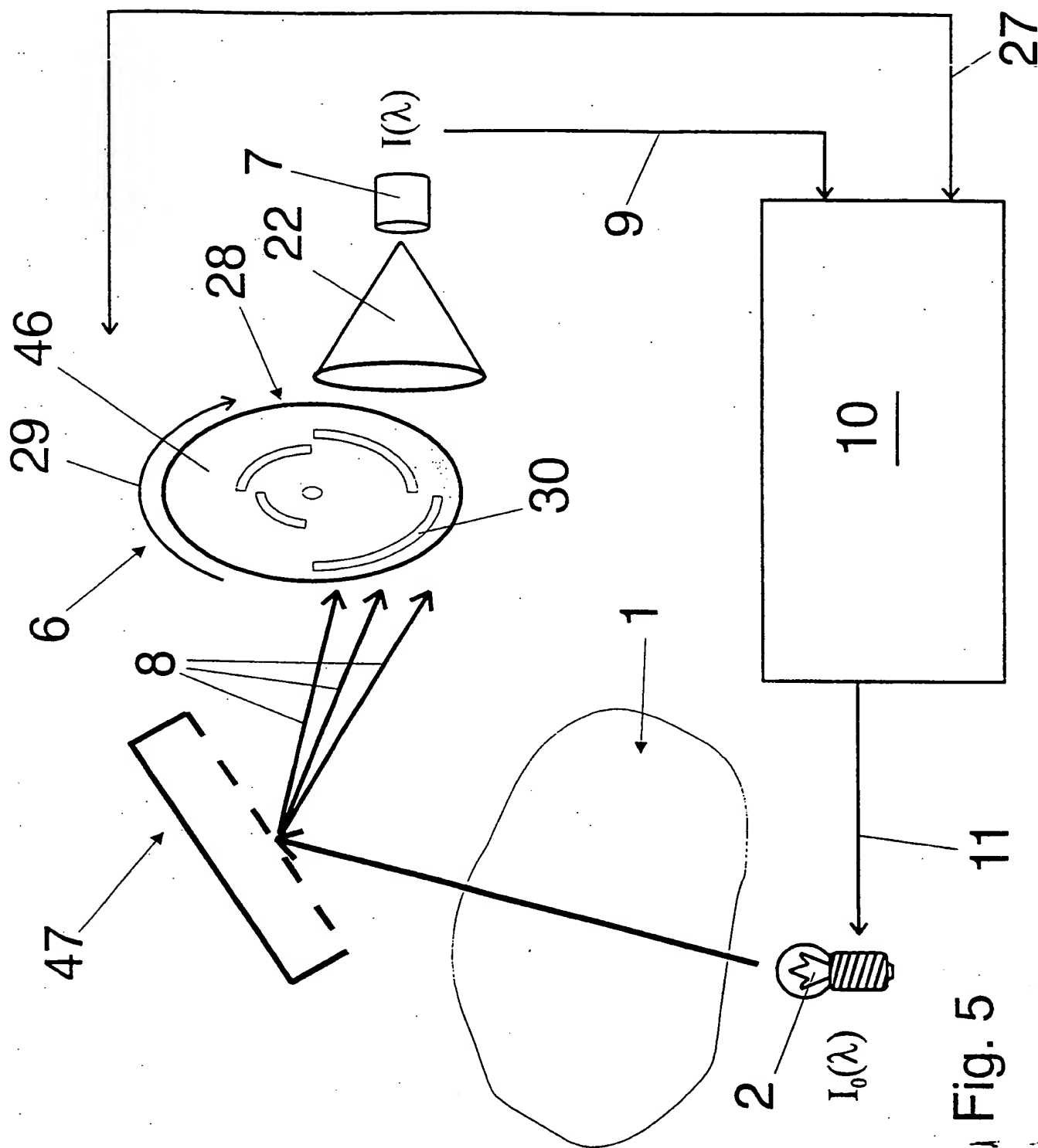


Fig. 5

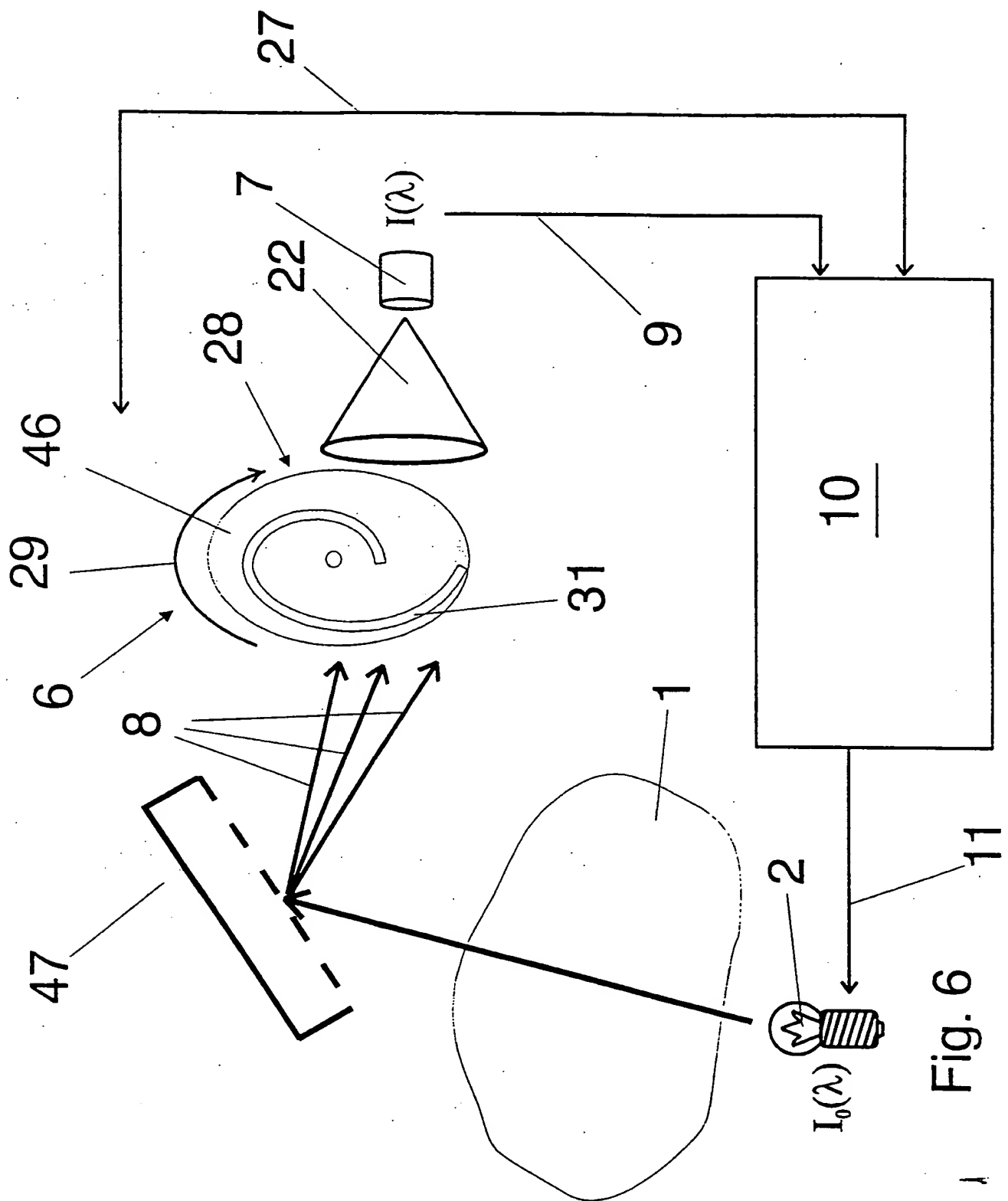


Fig. 6

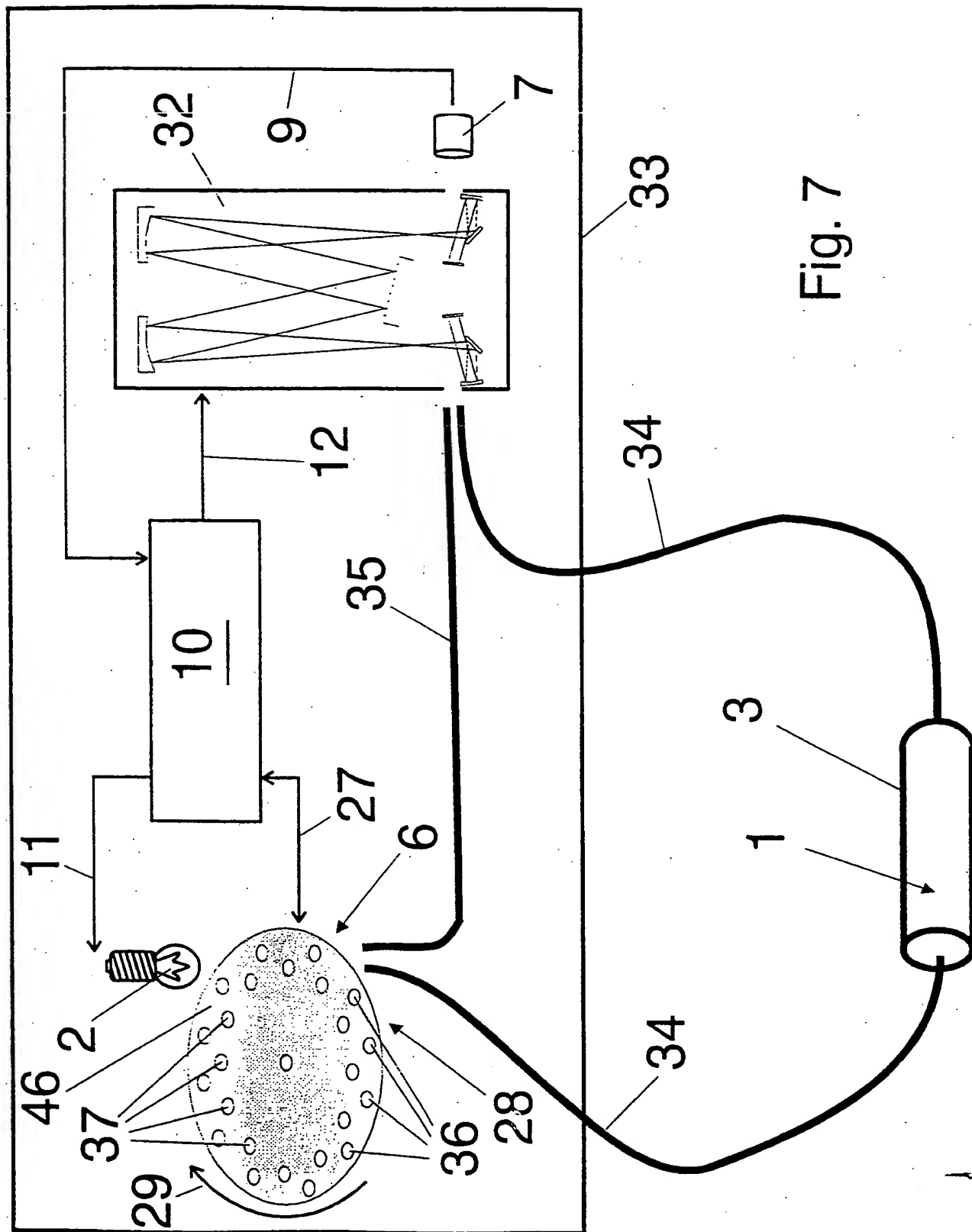


Fig. 7

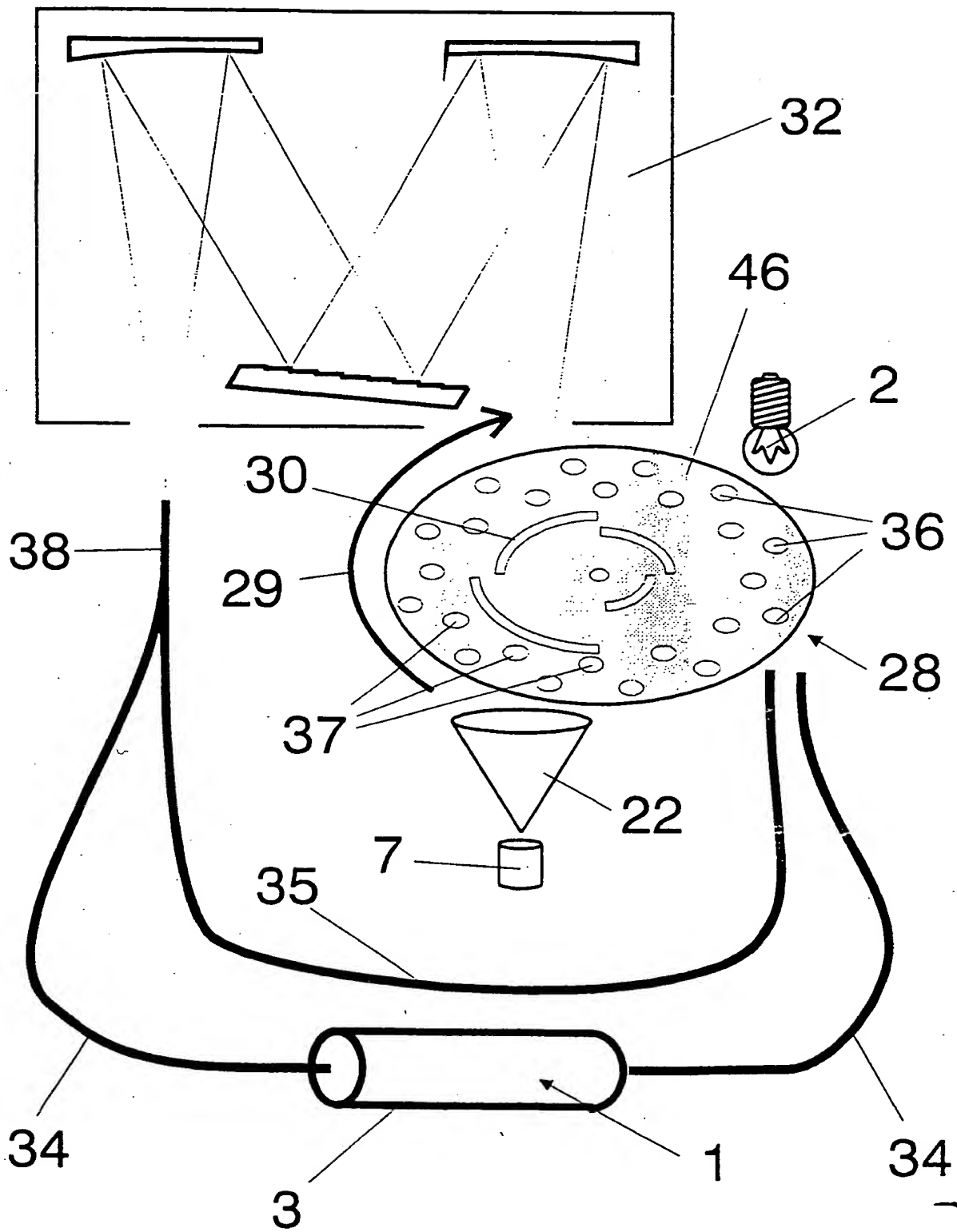


Fig. 8

9/11

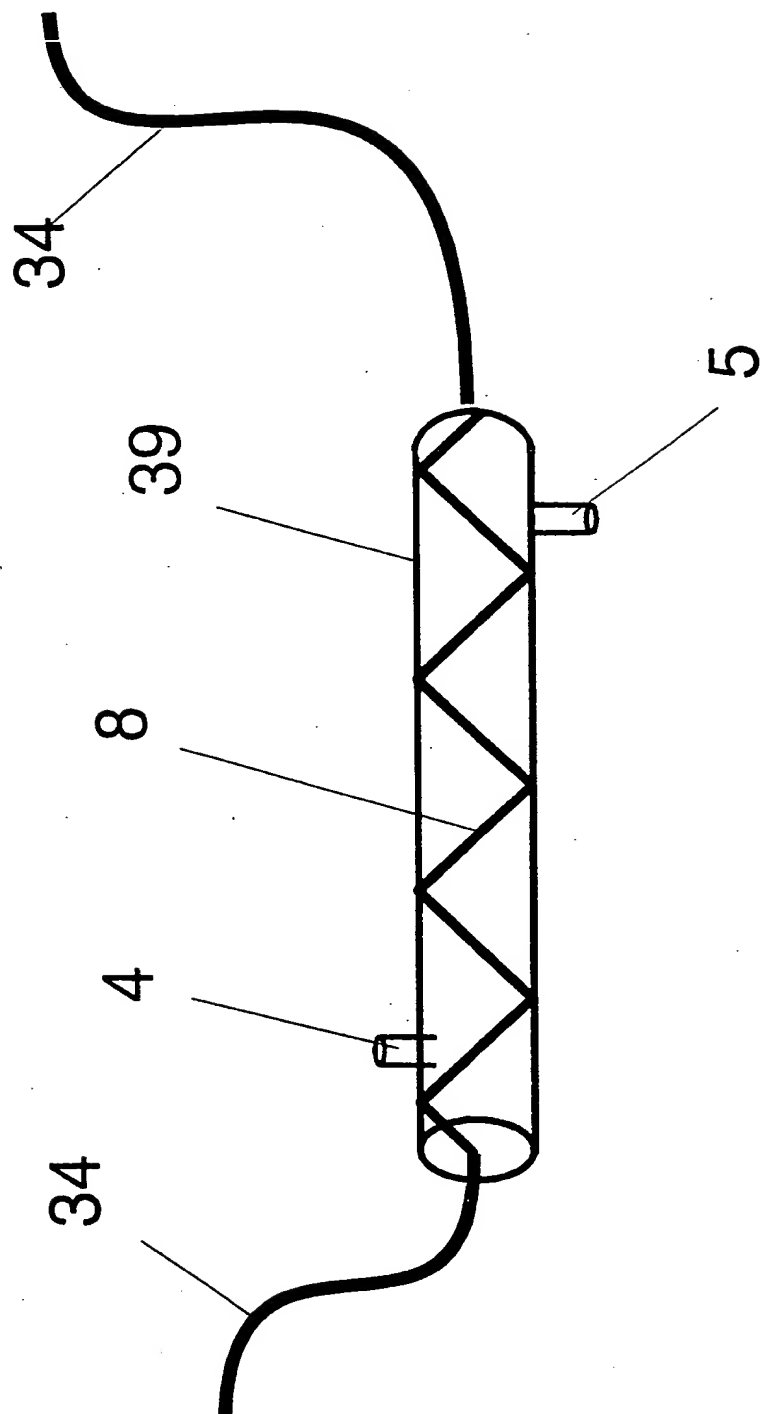


Fig. 9

